

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET
Diplomski studij geologije

**Geokemijska istraživanja plinovitih ugljikovodika u zraku tla na području južnih
obronaka Požeške gore i Dilj gore za potrebe utvrđivanja naftnogeološkog potencijala
podzemlja**

Diplomski rad

David Blažević

G-316

Zagreb, 2018

Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Diplomski rad

**Geokemijska istraživanja plinovitih ugljikovodika u zraku tla na području južnih obronaka
Požeške gore i Dilj gore za potrebe utvrđivanja naftnogeološkog potencijala podzemlja**

DAVID BLAŽEVIĆ

Diplomski rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za geologiju i geološko inženjerstvo

Sažetak

U diplomskom radu prikazana je interpretacija podataka dobivenih površinskom geokemijskom prospekcijom na području od Starog Petrovog Sela do Dilj gore. Cilj istraživanja je bio određivanje koncentracije i potencijalnog izvora plinovitih ugljikovodika u zraku tla na istražnom području. Tijekom površinskog geokemijskog istraživanja prikupljeno je ukupno 135 uzoraka na tri profila (Staro Petrovo Selo, Pleternica i Dilj gora). Statističkom analizom omjera zasićenih i nezasićenih ugljikovodika te analizom prethodno publiciranih strukturnih karata, određene su anomalne zone te povezanost sa strukturama i rasjedima. Na sva tri profila utvrđeno je jedanaest anomalnih zona, većinom vezanih za mikro izdanke. Omjerom vrijednosti $\log(C_1/(C_2+C_3))$ prema $\log(C_2/(C_2+C_3))$ ustanovljeno je kako anomalne pojave utvrđene na sva tri profila pripadaju naftnom tipu ležišta.

Ključne riječi: površinska geokemijska prospekcija, mikro izdanak, zasićeni ugljikovodici, sonda Model 204, plinska kromatografija

Završni rad sadrži: 50 stranica, 38 slika, 3 tablice i 32 reference

Jezik izvornika: hrvatski

Završni rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta
Pierottijeva 6, Zagreb

Mentor: Doc. dr. sc. Marko Cvetković
Ocjenjivači: Doc. dr. sc. Marko Cvetković
Doc. dr. sc. Iva Kolenković Močilac
Prof. dr. sc. Marta Mileusnić

Datum obrane: 6. srpnja 2018.

University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology
and Petroleum Engineering

Master's Thesis

Geochemical prospecting of light gaseous hydrocarbons in the soil air in the area of southern slopes of Požeška Mt. and Dilj Mt. for evaluation of the hydrocarbon potential

DAVID BLAŽEVIĆ

Thesis completed in: University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology and Petroleum engineering
Institute of Geology and Geological engineering
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Abstract

This thesis presents the interpretation of data obtained by geochemical prospection in the area from Staro Petrovo Selo village to Dilj gora Mt. The aim of the research was to determine the concentration and potential source of gaseous hydrocarbons in the soil of investigated area. For the surface geochemical research, 135 samples were collected along three profiles (Staro Petrovo Selo, Pleternica and Dilj gora). Anomalous zones and correlation with structures and faults in the subsurface have been determined by statistical analysis of the ratio of saturated and unsaturated hydrocarbons and the analysis of previously published data that contain the information of the subsurface structures present in the exploration area. 11 anomalous zones were identified on all three profiles, mostly related to micro seepages. Using the $\log (C1/(C2+C3))$ to $\log (C2/(C2+C3))$ ratio it was found that anomalous occurrences found on all three profiles belong to the petroleum deposit.

Key words: surface geochemical prospecting, microseepage, saturated hydrocarbons, probe Model 204, gas chromatography

Thesis consists: 50 pages, 38 pictures, 3 tables and 32 references.

Original in: croatian

Thesis deposited in: Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering
Pierottijeva 6, Zagreb

Supervisor: Dr. sc. Marko Cvetković, Assistant Professor

Reviewers: Dr. sc. Marko Cvetković, Assistant Professor
Dr. sc. Iva Kolenković Močilac, Assistant Professor
Dr. sc. Marta Mileusnić, Full Professor

Date of defense: July 6, 2018.

Zahvaljujem se Vermilion Zagreb Exploration d.o.o na ustupljenoj dokumentaciji bez koje izrada ovog diplomskog rada ne bi bila moguća.

Također se zahvaljujem Aгенiciji za ugljikovodike koja je dala suglasnost za korištenje geoloških podataka

Posebno se zahvaljujem svom mentoru dr. sc. Marku Cvetkoviću na ukazanom povjerenju, pruženoj pomoći i stručnim savjetima tijekom izrade diplomskog rada.

Najveće hvala mojim roditeljima na strpljenju i moralnoj podršci, te povjerenju koje su mi ukazali tijekom studija.

Sadržaj:

1. Uvod.....	1
2. Geografski položaj istraživnog područja.....	2
3. Geološke i tektonske značajke istraživnog područja.....	3
4. Organsko-geokemijske osnove istraživnih ugljikovodika.....	8
4.1. Zasićeni ugljikovodici-Alkani	8
4.2. Nezasićeni ugljikovodici.....	9
4.3. Osnovne karakteristike alkana (od C ₁ do C ₆)	10
5. Metoda istraživanja	13
5.1. Prednosti sonde	16
5.2. Nedostaci sonde	16
6. Plinska kromatografija (GC-Gas chromatography).....	18
7. Površinska geokemijska prospekcija.....	20
7.1. Makroizdanci ugljikovodika.....	21
7.2. Mikroizdanci ugljikovodika.....	22
7.3. Dosadašnja iskustva u primjeni površinske geokemijske prospekcije	23
8. Rezultati	25
8.1. Staro Petrovo Selo	27
8.1.1. Distribucija anomalnih zona na geokemijskom profilu Staro Petrovo Selo..	30
8.2. Pleternica	33
8.2.1. Distribucija anomalnih zona na geokemijskom profilu Pleternica.....	35
8.3. Dilj gora	39
8.3.1. Distribucija anomalnih zona na geokemijskom profilu Dilj gora	42
8.4. Potencijalni izvor laganih ugljikovodika na istraživnom području	45
9. Zaključak.....	47
10. Literatura	48

Popis slika:

<i>Slika 2.1. Geografski Položaj Područja Istraživanja Preuzeto s ARCGis.com Map Service – Terrains and Labels (Esri, Here Maps, 2018).....</i>	<i>2</i>
<i>Slika 3.2: Geološki Stup Neogen Sukcesije Na Dilj Gori (Kovačić, 2011).....</i>	<i>6</i>
<i>Slika 3.1: Geološka Karta Istraživanog Područja (Šparica Et Al., 1972).....</i>	<i>7</i>
<i>Slika 4.1: Prikaz Homologa N-Alkanskih Ugljikovodika (Tedesco, 1995).....</i>	<i>8</i>
<i>Slika 4.2: Prikaz Struktura Izoalkanskih Ugljikovodika (Barić, 2006)</i>	<i>9</i>
<i>Slika 4.3: Metan Alkan S Jednim Atomom C (Solomons i Fryhl, 2011).....</i>	<i>10</i>
<i>Slika 4.4: Etan Alkan S Dva C Atoma (Solomons i Fryhl, 2011)</i>	<i>10</i>
<i>Slika 4.5: Propan Alkan S Tri C Atoma (Solomons i Fryhl, 2011).....</i>	<i>11</i>
<i>Slika 4.6: Butan Alkan S Četiri C Atoma (Solomons i Fryhl, 2011).....</i>	<i>11</i>
<i>Slika 4.7: Butan Alkan S Pet C Atoma (Solomons i Fryhl, 2011).....</i>	<i>11</i>
<i>Slika 4.8: Heksan Alkan S Šest C Atoma (Solomons i Fryhl, 2011).....</i>	<i>12</i>
<i>Slika 5.1: Sonda Model 204 (Geofrontiers, 2018)</i>	<i>13</i>
<i>Slika 5.2: Prikaz Injekcije Za Uzimanje Uzorka I Septum Rupice (Geofrontiers, 2018)</i>	<i>13</i>
<i>Slika 5.3. Primjer Provjere Tlaka U Sondi (Geofrontiers, 2018).....</i>	<i>14</i>
<i>Slika 5.4: Primjer Uzorkovanja Plinova Na Terenu Uz Pomoć Sonde</i>	<i>15</i>
<i>Slika 5.5: Primjer Sonde Postavljene U Tlo I Smjer Plinova Koji Ulaze U Sondu Iz Tla (Tedesco, 1995)</i>	<i>16</i>
<i>Slika 5.6: Prikaz Puknuća Sonde Na Terenu</i>	<i>17</i>
<i>Slika 6.1: Shematski Prikaz Plinskog Kromatografa (Luterotti, 2002).....</i>	<i>18</i>
<i>Slika 7.1: Prikaz Modela Mikroizdanka (Schumacher i Abrams, 1996)</i>	<i>20</i>
<i>Slika 7.2: Koncept Površinskog Mikroizdanka (Malvić i Velić, 2008).....</i>	<i>21</i>
<i>Slika 7.3: Shematski Prikaz Mikroizdanka I Makroizdanka (Asadzadeh Et Al., 2017).....</i>	<i>23</i>
<i>Slika 8.1: Karta Lokacije Uzorkovanja (Google Earth, 2018).....</i>	<i>26</i>
<i>Slika 8.2: Makroizdanak Nafta Na Lokalitetu Staro Petrovo Selo.....</i>	<i>27</i>
<i>Slika 8.3: Prikaz Odnosa Na Točkastom Dijagramu: A) Metan Prema Etan, B) Etan Prema C₂+</i>	<i>28</i>
<i>Slika 8.4: Prikaz Nomografa Ležišta Za Profil Staro Petrovo Selo</i>	<i>29</i>
<i>Slika 8.5: Dijagrami Za Staro Petrovo Selo: A) Nadmorska Visina Prikupljenih Uzoraka (Morelos i Csizmeg, 2017), B) Koncentracija Metana (ppb), C) Koncetracija Etana, Propana I Butana (ppb), D) Crveno-Omjer Etan Prema Etilen, Plavo-Omjer Etan Prema Propan;</i>	<i>31</i>
<i>Slika 8.6: Prikaz Točkasto Maksimalnih Vrijednosti Metana Za Profil Staro Petrovo Selo U Pojednim Anomalnim Zonama (Crvenim Brojkama Označeno) Na Osnovnoj Geološkoj Karti (OGK) 1:100.000 List Nova Kapela (Šparica Et Al, 1972)</i>	<i>32</i>

<i>Slika 8.7: Prikaz Odnosa Na Točkastom Dijagramu: A) Metan Prema Etan, B) Etan Prema C₂+ 34</i>	
<i>Slika 8.8: Prikaz Nomografa Ležišta Za Profil Pleternica</i>	<i>34</i>
<i>Slika 8.9: Dijagrami Za Profil Pleternica: A) Nadmorska Visina Prikupljenih Uzoraka (Morelos i Csizmeg, 2017), B) Koncentracija Metana (ppb), C) Koncetracija Etana, Propana I Butana (ppb), D) Crveno-Omjer Etan Prema Etilen, Plavo-Omjer Etan Prema Propan;</i>	<i>36</i>
<i>Slika 8.10: Prikaz Točkasto Maksimalnih Vrijednosti Metana Za Profil Pleternica U Pojedinim Anomalnim Zonama (Crvenim Brojkama Označeno) Na Osnovnoj Geološkoj Karti (OGK) 1:100.000 List Nova Kapela (Šparica Et Al, 1972)</i>	<i>37</i>
<i>Slika 8.11: Modificirana Strukturna Karta Po Podlozi Panonskih Naslaga S Prikazom Maksimalnih Vrijednosti Metana Na Profilima (Modificirano Iz Rukavina, 2015)</i>	<i>38</i>
<i>Slika 8.12. Prikaz Odnosa Na Točkastom Dijagramu: A) Metan Prema Etan, B) Etan Prema C₂+</i>	<i>40</i>
<i>Slika 8.13. Prikaz Nomografa Potencijalnih Ležišta Za Profil Dilj Gora</i>	<i>41</i>
<i>Slika 8.14: Dijagrami Za Dilj Goru: A) Nadmorska Visina Prikupljenih Uzoraka (Morelos i Csizmeg, 2017), B) Koncentracija Metana (ppb), C) Koncetracija Etana, Propana I Butana (ppb), D) Crveno-Omjer Etan Prema Etilen, Plavo-Omjer Etan Prema Propan;</i>	<i>43</i>
<i>Slika 8.15: Prikaz Točkasto Maksimalnih Vrijednosti Metana Za Profil Dilj Gora U Pojedinim Anomalnim Zonama (Crvenim Brojkama Označeno) Na Osnovnoj Geološkoj Karti (OGK) 1:100.000 List Nova Kapela (Šparica Et Al, 1972)</i>	<i>44</i>
<i>Slika 8.16: Modificirana Strukturna Karta Po Podlozi Plio-Kvartarnih Naslaga S Prikazom Maksimalnih Vrijednosti Metana Na Profilima (Modificirano Iz Rukavina, 2015)</i>	<i>45</i>
<i>Slika 8.17: Fazni Dijagram S Prikazom Vrijednosti Omjera Plinova Sa Sva Tri Profila (Granice Ležišta Prema Jones Et Al., 2000)</i>	<i>46</i>

Popis tablica:

<i>Tablica 1: Glavni Statistički Parametri Starog Petrovog Sela Za Koncentracije Alkana I Alkena U 23 Uzorka Plina.....</i>	<i>28</i>
<i>Tablica 2: Glavni Statistički Parametri Pleternice Za Koncentracije Alkana I Alkena U 27 Uzoraka Plina</i>	<i>33</i>
<i>Tablica 3: Glavni Statistički Parametri Dilj Gore Za Koncentracije Alkana I Alkena U 85 Uzoraka Plina</i>	<i>39</i>

1. Uvod

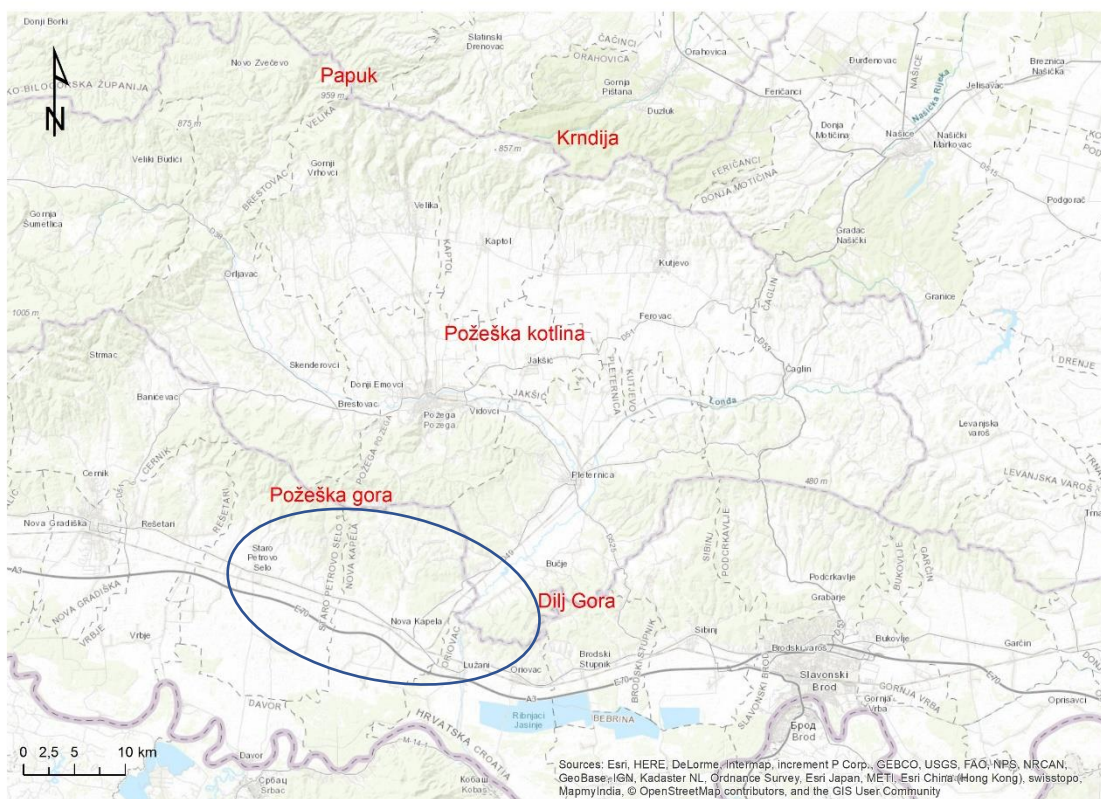
Na području Savske depresije, točnije od Starog Petrovog Sela do zapadnog dijela Dilj gore, izvedena je površinska geokemijska prospekција. Tvrtka Vermilion Zagreb Exploration d.o.o. ustupila je rezultate koncentracije plinova dobivenih u laboratoriju, a koji su statistički obrađeni i interpretirani u ovom diplomskom radu.

Cilj istraživanja bio je pronaći i analizirati mikro koncentracije laganih ugljikovodika u pri površinskoj zoni (zraku tla) i utvrditi njihov izvor te moguće putove migracije k površini. Metoda se pokazala kao dosta jeftina, te su se s njom postigli izvrsni rezultati. Prikupljanje uzoraka na području istraživanja izvršeno je na tri profila (Staro Petrovo Selo, Pleternica i Dilj gora). Najdulji profil je onaj na Dilj gori duljine 8,4 km, dok je najkraći u okolini Starog Petrovog Sela duljine 2,3 km. Uzorkovanje je obavljeno duž profila na približnim razmacima od 100 m. Uz pomoć statističke obrade podataka, omjera zasićenih i nezasićenih ugljikovodika, te strukturnih karata iz Rukavina (2015) cilj je bio utvrditi anomalne zone te povezanost sa strukturama i rasjednim zonama. Na kraju uz pomoć grafa omjera $\log(C_1/(C_2+C_3))$ prema $\log(C_2/(C_2+C_3))$ određen je potencijalni izvor laganih ugljikovodika na istražnom području.

2. Geografski položaj istraživanog područja

Dilj gora nalazi se u središnjem dijelu Slavonije, južno od Papuka i Krndije te istočno od Požeške gore (Slika 2.1). Zatvara Brodsko Posavlje sa sjeverne strane te jugoistočni dio prostrane Požeške kotline. Dilj se nalazi između četiri rijeke: Save, Orljave, Londže i Briđa. Dilj gora izdužena je pravcem zapad-istok i njezina približna dužina tim pravcem je oko 45 km. Najviši vrh Dilj gore je Cinkovac (461 mnv.). Prema istoku visina Dilj gore postupno opada prelazeći u nizinske ravnjake Đakovačke uleknine. Rijeka Orljava odvaja Dilj goru od Požeške gore.

Požeška gora je smještena južno od Požege (Slika 2.1). Nalazi se istočno od Psunja i zapadno od Dilja. Najviši vrhovi su Kapovac (218 m. n. v.) i Maksimov hrast (615 m. n. v.). Dužine je oko 25 km, a pruža se u pravcu zapad-istok. Nalazi se između rijeka Rešetarice na zapadu, Orljavice na sjeverozapadu, Orljave na sjeveroistoku i posavske nizine na jugu. Prema Najdenovskom, Požeška gora predstavlja veliku antiklinalu (Najdenovski, 1988).



Slika 2.1. Geografski položaj područja istraživanja preuzeto s ARCGIS.com Map Service – Terrains and Labels

3. Geološke i tektonske značajke istraživanog područja

Formiranje Panonskog bazenskog sustava započinje u starijem miocenu zbog subdukcije i kontinentalne kolizije Europske i Apulijske ploče. Razvoj bazena odigrao se u dvije faze. Prva faza traje od otnanga do srednjeg badena (syn-rift) tijekom koje dolazi do tektonskog stanjivanja kore i izostatskog slijeganja. U drugoj fazi, zbog hlađenja litosfere, dolazi do prestanka riftovanja i izostatskog slijeganja (post-rift) (Pavelić et al., 2001). Za vrijeme miocena sedimentacija je bila pod snažnim utjecajem oscilacija razine mora uslijed višestrukog uspostavljanja i prekidanja veza središnjeg Parathetysa s Mediteranom i Indo-pacifičkim oceanom (Kovačić, 2011).

Geološke karakteristike istražnog područja prikazane su na *Slici 3.1* uz pomoć Osnovne geološke karte (OGK) 1:100.000, list Nova Kapela (Šparica et al., 1972) te brojnih radova koji su opisani kroz ovo poglavlje.

Gornjokredni sedimenti na isječku listu OGK Nova Kapela koji obuhvaća istraživano područje predstavljaju najstarije naslage na površini. Na području Požeške gore, gornjokredni sedimenti prisutni su u karbonatnom razvoju i to u facijesu flišnih naslaga. Starost im je određena kao turon i senon (K_2^{2+3}). Pojava dolomita na površini je vrlo rijetka (Šparica et al., 1972). Na sjevernoj strani Požeške gore zastupljene su i magmatske stijene - gabro, gabro-doleriti, pillow bazalti, bazični i kiseli tufovi te rioliti. Pillow bazalti i tufovi su uslojeni s gornjokrednim fosilifernim crvenim pelagičkim vapnencima (Šparica i Pamić 1983).

Dilj Goru i obod Požeške gore izgrađuju dominantno neogensko-kvartarne sedimentne stijene uz nešto magmatskih stijena miocenske starosti. Efuzivne stijene na području Požeške gore mogle bi se po starosti smjestiti u srednji miocen, a radi se o dijabazima i spilitima na Požeškoj gori koji su obično u rasjednom kontaktu s krednim naslagama. Karpatske, badenske i panonske naslage transgresivno naliježu na eruptivne stijene (Šparica et al., 1972).

Prema listu OGK, veći dio Požeške gore izgrađen je od karpatskih naslaga. Karpatske naslage ujedno predstavljaju i najstarije neogenske naslage. Predstavljene su transgresivnim brečama i konglomeratima, zatim pješčenjacima, pijescima i šljuncima. Sedimentacija se odvija uz pojavu vulkanizma (trahiandezita i piroklastita). Debljina karpatskih naslaga varira od 50 do 250 m. Naslage transgresivno leže na krednim naslagama (Šparica et al., 1972; Pavelić, 2001).

U srednjem badenu dolazi do promjene taložnog okoliša iz jezerskog u marinski (Ćorić, et al., 2009). Povremeno, dolazi do pada relativne morske razine, što za posljedicu uzrokuje snažnu eroziju srednjomiocenskih naslaga. Erodirani materijal je odnašan u visoko-energetske plitko-morske okoliše, gdje je prerađen valovima i strujama. Tijekom badena vladaju marinski uvjeti sedimentacije. Naslage leže konkordantno na karpatskim, sastoje se od pjeskovitih lapora koji prelaze u vapnene lapore, kalkarenite i biogene vapnenice. Debljina naslaga na površini je do 150 m (Šparica et al., 1972; Pavelić, 2001; Ćorić et al., 2009).

Prijelaz iz badena u sarmat je kontinuiran, a na terenu nisu zapaženi tragovi erozije ili regresije. Tijekom sarmata dolazi do smanjenja sedimentacijskog prostora i oplićavanja, što za posljedicu ima oslađivanje okoliša taloženja i prelazak u brakične uvjete. Litološki sastav sarmata je heteorgen, izgrađuju ga šljunci, pijesci, konglomerati, dok na njima leže slabo vezani lapori i pješčenjaci. Ono što karakterizira naslage sarmata je dobra uslojenost. Debljina sarmatskih naslaga iznosi od 70 do 120 m (Šparica et al., 1972; Pavelić, 2001).

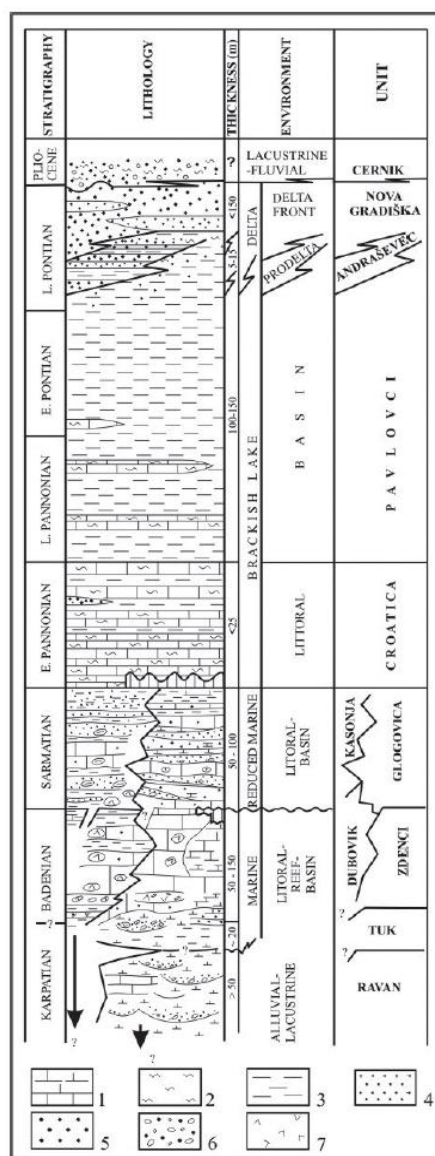
Panonske naslage kontinuirano slijede na sarmatskim naslagama. Sedimentacija donjopanonskih naslaga se zbiva u plitkim slatkovodnim bazenima. Tijekom mlađeg panona taloženje je bilo pod utjecajem promijenjenih okolišnih uvjeta. Slanost je dalje smanjena i okoliš je postao kaspi-brakičan. Središnji dio Dilj gore (Slika 1) je izgrađen od panonskih naslaga. Naslage se sastoje od bijelih pločastih lapora (*Croatica*) i vapnenaca, a rjeđe od vapnenih pješčenjaka. Gornji panon se sastoji od *Abichi* i *Rhomboidea* naslaga. *Abichi* naslage su lapori taloženi tijekom porasta razine jezera. *Rhomboidea* naslage predstavljaju deltne pješčane sedimente, koji su taloženi tijekom zapunjavanja i zatvaranja jezera (Šparica et al., 1972; Pavelić, 2001; Kovačić et al., 2011).

Na području Dilj i Požeške gore, pontske naslage talože se kontinuirano i konkordantno na panonske naslage i zapravo predstavljaju najmlađe neogenske sedimente. U pontu se događa postupno oplićavanje reflektirano povećanim unosom terigenog materijala. *Abichi* naslage sastoje se od glinovitih lapora, s proslojcima pješčenjaka i pijesaka. Debljina lapora starije pontske starosti ne premašuje 300 m. *Rhomboidea* naslage konkordantno naliježu na naslage donjeg pontu na Dilj gori. Izgrađene su od pijesaka, s proslojcima šljunaka i pjeskovitih lapora. Debljina gornjopontskih naslaga iznosi od 250 do 300 m (Šparica et al., 1972; Pavelić, 2001).

Pretpostavlja se da je prijelaz iz gornjeg pontu u pliocen kontinuiran. Okoliši u kojem se odvijala sedimentacija pliocenskih naslaga bili su plitka jezera, rijeke i močvare

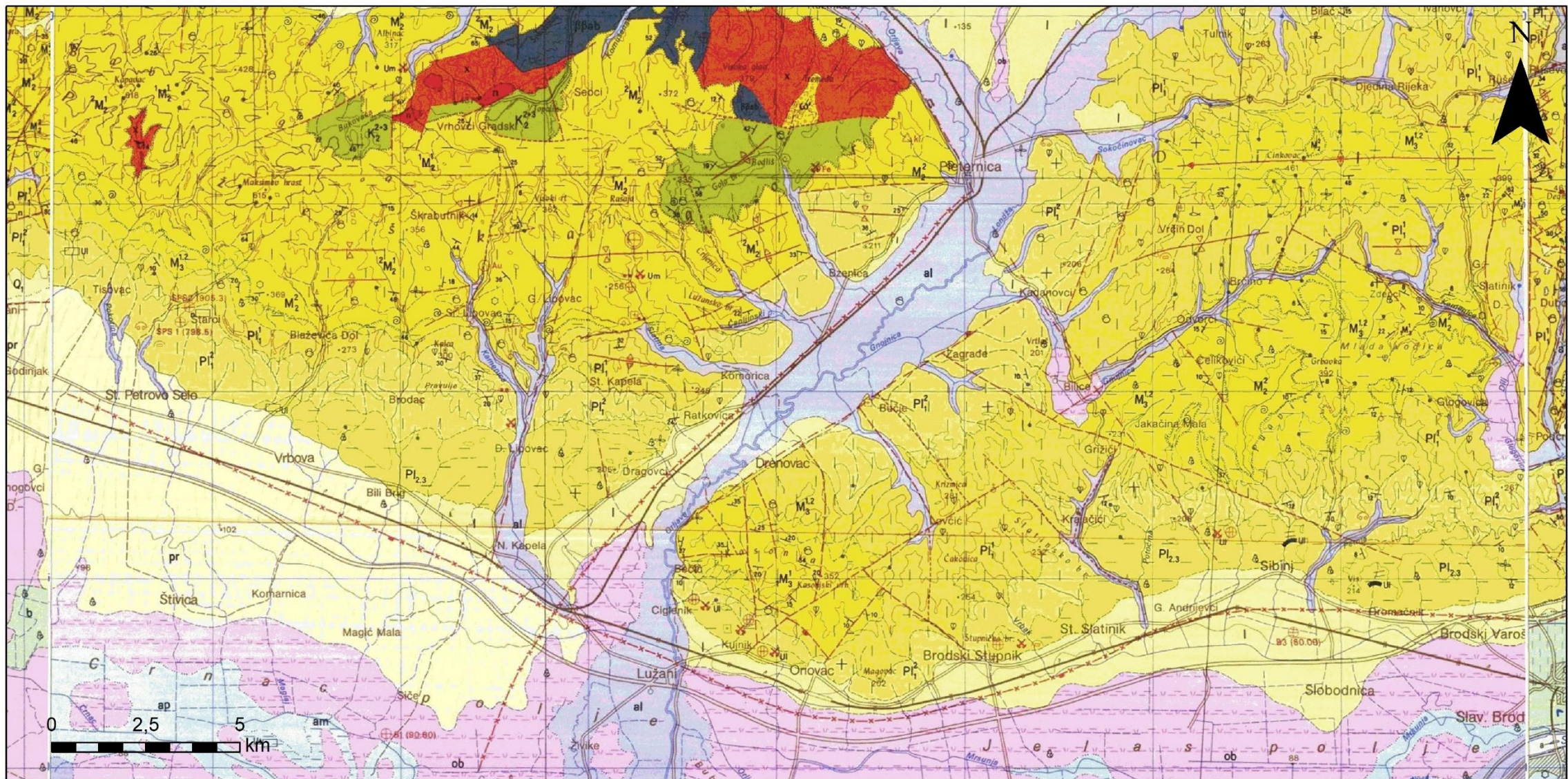
karakterizirane lokalnim izvorom materijala. Pliocenske naslage u literaturi su još poznate i kao Paludinske naslage. Tijekom taloženja u isto vrijeme se u PBS odvijala kompresijska tektonika koja je rezultirala u izdizanju masiva i pojavi reversnih rasjeda prema sjeveru. Od naslaga zastupljene su gline, pjeskovite gline, šljunci vezani glinom i ugljevit zone. Debljina pliocenskih naslaga iznosi maksimalno 300 m (Šparica et al., 1972; Pavelić, 2001).

Kvartarne naslage nalaze se u podnožjima Požeške i Dilj gore. Zastupljene su pleistocenske i holocenske naslage. Pleistocenske naslage razvijene su u obliku lesa i proluvija. Dok su holocenske naslage razvijene u obliku aluvijalnih nanosa rijeka Save i Orljave te barskih sedimenata. Na južnim padinama Dilj gore te na jugoistočnim padinama Požeške gore nalaze se naslage lesa. Tektonski događaji tijekom pliocena i kvartara imali su glavni utjecaj na recentni strukturni izgled područja slavonskih planina. Proluvijalne naslage nalaze se na južnim padinama Požeške gore. Bujični tokovi prenosili su krupno klastični materijal koji se taložio na padinama, dok se u nižim dijelovima taložio sitniji materijal (gline, pijesci i silt). Holocenske naslage karakterizira mala debljina uz veliko prekrivanje nizinskih područja. Barske sedimente čine gline, pijesci i silt. Aluvijalni nanosi razvijeni su uz pojas rijeka Save i Orljave, a sastoje se od pjeskovite gline i glinovitog pijeska (Šparica et al., 1972; Pavelić, 2001).



Slika 3.2: Geološki stup neogenske sukcesije na Dilj gori (Kovačić, 2011)

Tijekom izrade geološke karte 1:50.000 (trenutno neobjavljeno) na Dilj gori utvrđeno je jedanaest litostratigrafskih jedinica (Slika 2). Jedanaest litostratigrafskih jedinica sačinjavaju tri transgresivno-regresivna ciklusa. Prvi ciklus se sastoji od jedinica Ravan, Tuk, Dubovik, Kasonja i Glogovica koje uključuju donjo do srednjo miocenske naslage. Drugi ciklus uključuje gornjomiocenske sedimente jedinica Croatica, Pavlovci, Andraševac, Nova Gradiška, dok jedinica Cernik približne pliocenske starosti pripada trećem megaciklusu. Ovi ciklusi uglavnom odgovaraju prvom i drugom megaciklusu sedimentacije opisanima u radu Saftić et al. (2003) (Kovačić, 2011).



LEGENDA STANDARDNIH OZNAKA

<p>Normalna granica: utvrđena i pokrivena ili aproksimativno locirana</p> <p>Postupan litološki prolaz: utvrđen i pokriven ili aproksimativno lociran</p> <p>Eroziona ili tektonsko-eroziona granica: utvrđena (sa padom) i pokrivena</p> <p>Granica intruzivnog magmatskog tijela, pokrivena</p> <p>Granica izlivenog vulkanita, pokrivena</p> <p>30° + Elementi pada sloje: normalan i horizontalan</p> <p>70° Elementi pada folijacije</p> <p>70° - Elementi pada pukotina, statistički</p> <p>10° / 0° Os uspravne ili kose sinklinale i antiklinale</p> <p>Tonjenje osi sinklinale ili antiklinale</p> <p>Rasjed bez oznake karaktera: utvrđen, pokriven ili nesigurno lociran i pretpostavljen</p> <p>Rasjed utvrđen fotogeološki i geofizički</p>	<p>Relativno spušten blok</p> <p>Rasjedna zona</p> <p>○ ○ + Mikroflore, mikrofauna i makroflore</p> <p>○ ○ + Makrofauna: morska, boćatna i slatkovodna</p> <p>○ Ribe</p> <p>○ Pojave metala: Fe-željezo, Au-zlato, Mo-molibdenit, uranij, uranij, uranij</p> <p>△ Pojave nemetala: ki-kaolin, bi-bentonit, gl-kojedijske gline</p> <p>△ Željezne pojave sa padem: ki-kaolin, p-pegmatit, q-kvarc</p> <p>△ Zona manjih pojava pegmatita</p> <p>□ Pojave kaustobolita: n-nafta, ul-lignit, ul-brest</p> <p>□ Izdanci lignita</p> <p>✕ Napušten jamski rad: um-mrki uglj, ul-lignit, Fe-željezo</p> <p>✕ Površinski otpor: u radu i napušten</p>	<p>Lešite cementnog lapora i pijeska</p> <p>Važniji kamenošton granita i gneisa</p> <p>Važniji šljunceri i pozajmljena pijeska</p> <p>Jeleništa: pojedinačno i skup više javljati</p> <p>Važniji nasipi</p> <p>Duboke baletine, pojedinačno</p> <p>Terestni odsjek</p> <p>Veća kličita</p>
--	---	--

LEGENDA KARTIRANIH JEDINICA

al	Aluvijalni nanos	M ^{1,2}	Lapori, vapnoviti lapori i vapnenci (panon)	x	Albitporfiri
ap	Povodanjski facijes	M ¹	Pješčenjaci, lapori i pijesci (donji sarmat)	K ²⁻³	Vapnenci, lapori i pješčenjaci (turon i senon)
am	Sedimenti mrtvaja	M ²	Vapnenci i lapori (baden)		
ob	Organogeno-barski sedimenti	M ¹	Šljunci, pijesci, pjeskoviti lapori, gline i leća ugljena (karpa)		
pr	Proluvij	M ¹	Konglomerati, breče i pješčenjaci (helvet)		
I	Les	n	Granofiri		
Pl _{2,3}	Gline, pijesak, šljunci i ugljen	βab	Piroklastične breče		
Pl ₁ ²	Pijesci s proslojcima šljunka i lapori (gornji pont)		Spilliti i dijabazi		
Pl ₁ ¹	Lapori s proslojcima pješčenjaka (donji pont)				

Slika 3.1: Geološka karta istraživanog područja (Šparica et al., 1972; Šparica et al. 1983; Šparica et al. 1986),

4. Organsko-geokemijske osnove istraživanih ugljikovodika

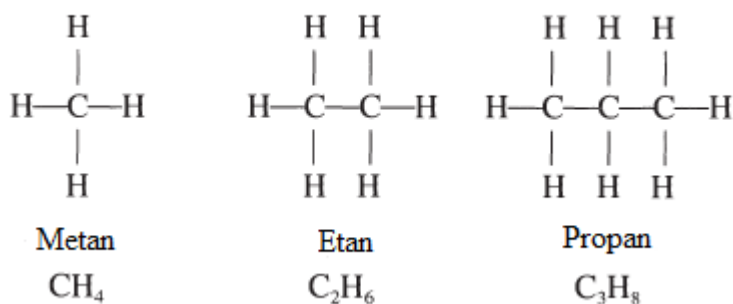
S obzirom na opseg i složenost organske kemije, u diplomskom radu pokušat će se prikazati osnove organske kemije nužne u istraživanju ugljikovodika metodom površinske geokemije.

Organska kemija proučava tvari koje sadrže ugljik, a među njima i takve koje su sastavni dijelovi organskog svijeta (životinja i biljaka). Naziv organska kemija potječe od J. J. Berzeliusa, koji je smatrao da spojevi ugljika nastaju samo u živim organizmima. Poznato je više od 3 milijuna organskih spojeva, većina kojih je dobivena umjetno. Kovalentna veza je karakteristična za organske spojeve. Organski facijes ima sposobnost da se veže neograničeno, pri čemu nastaje veliki broj organskih spojeva (Solomons i Fryhl, 2011).

Ugljikovodici predstavljaju organske spojeve u prirodi koji se sastoje od ugljika i vodika. Najjednostavniji takav spoj je metan (CH_4). Karakteristika atoma ugljika je da se može vezati u prstenove te razgranate i ravne lance (Barić, 2006).

4.1. Zasićeni ugljikovodici-Alkani

Alkani su zasićeni ugljikovodici. Opća formula niza alkana je $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, gdje se jedan član reda od svakog susjednog razlikuje po skupini CH_2 , izuzevši metan. N-alkani ili normalni alkani vežu se u kontinuiranom nizu tj. lancima. Najjednostavniji homolozi n-alkanskih ugljikovodika su metan (CH_4), etan (C_2H_6) i propan (C_3H_8) (Slika 4.1).

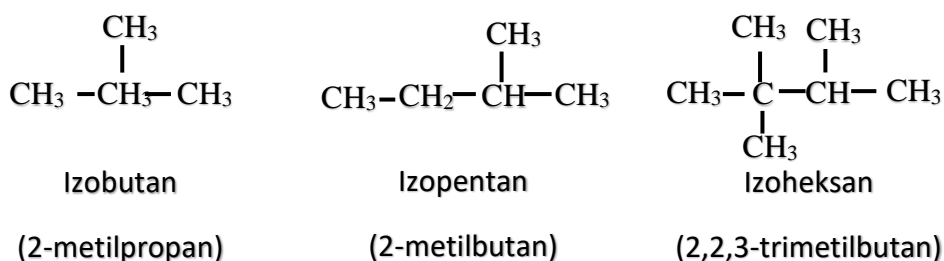


Slika 4.1: Prikaz homologa n-alkanskih ugljikovodika (Tedesco, 1995)

Fizička svojstva alkana ovise o broju i rasporedu atoma ugljika u molekuli i načinu međusobnog vezivanja. Što se tiče agregatnog stanja n-alkana, pri temperaturi od $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ i

tlaku od 1 atmosfere, n-alkani od C₁-C₄ su plinovi, od C₅-C₁₇ su tekućine, a više od C₁₇ su krutine. Alkani kao i ostali organski spojevi ne otapaju se u vodi, a dobro se otapaju u organskim otapalima (Barić, 2006).

Alkanski lanci se mogu mogu račvati ili granati pri čemu nastaju različiti strukturni izomeri. Takav tip izomera se naziva izoalkani ili izoparafini (*Slika 4.2*) (Barić, 2006).



Slika 4.2: Prikaz struktura izoalkanskih ugljikovodika (Barić, 2006)

Nafteni ili cikloparafini predstavljaju cikličke ugljikovodike, kod kojih dolazi do gubitka dva atoma ugljika prilikom zatvaranja u prstenove. Opća formula im je C_nH_{2n} (Barić, 2006).

Zasićeni ugljikovodici su najčešći konstituenti plinova u tlu, koji se najčešće detektiraju u svrhu pronalaska ležišta ugljikovodika iz kojih lakše komponente dismigiraju. Istraživanja koja su načinjena na zasićenim ugljikovodicima pokazala su da ugljikovodici koji najčešće sadrže dva atoma ugljika ili više često nisu generirani biološkom aktivnošću u plitkom dijelu podzemlja ili u dubini (Tedesco, 1995).

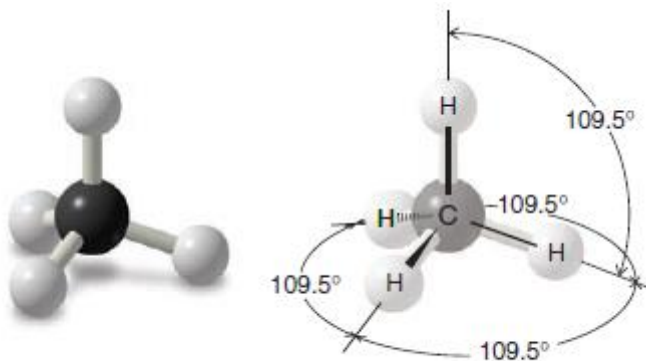
4.2. Nezasićeni ugljikovodici

Nezasićeni ugljikovodici sadrže dvostruku ili trostruku vezu između dva ili više atoma ugljika. Ovi spojevi pokazuju reaktivnost i slabu postojanost u geološkim okolišima jer su višestruke veze mnogo slabije od jednostrukih veza kod zasićenih ugljikovodika (Barić, 2006). Zbog česte povezanosti s biološkim postankom, nezasićene komponente se najčešće ne analiziraju prilikom istraživanja plinova u tlu (Tedesco, 1995).

Upravo zbog činjenice da nisu bitan faktor u površinskom istraživanju plinova, nezasićeni ugljikovodici nisu detaljno opisani u ovom diplomskom radu.

4.3. Osnovne karakteristike alkana (od C₁ do C₆)

Struktura metana (CH₄), označenog kao C₁, prikazana je na *Slici 4.3*. Netopljiv je u vodi, u kombinaciji sa zrakom eksplozivan, nije otrovan. Pri sobnoj temperaturi i standardnom tlaku metan je bez boje i mirisa. Kod tlaka od 1 atmosfere vrelište mu je na -161.7°C. Molekule su povezane slabim van der Waalsovima silama (Solomons i Fryhl, 2011).



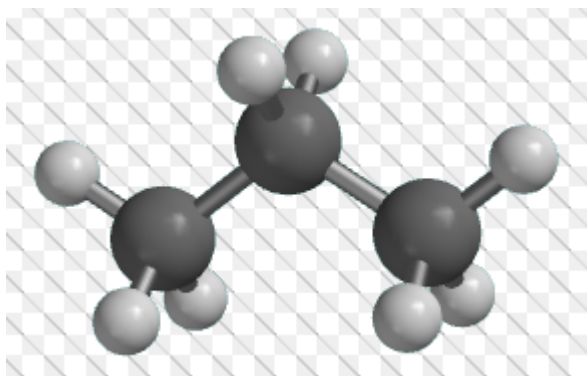
Slika 4.3: Metan s jednim atomom C (Solomons i Fryhl, 2011)

Struktura etana (C₂H₆), obično označenog sa C₂, prikazana je na *slici 4.4*. Na sobnoj temperaturi i tlaku je plin bez boje i mirisa. Kao ugljikovodik općenito je povezan s naftom, u rijetkim slučajevima je generiran biološki (Tedesco, 1995).



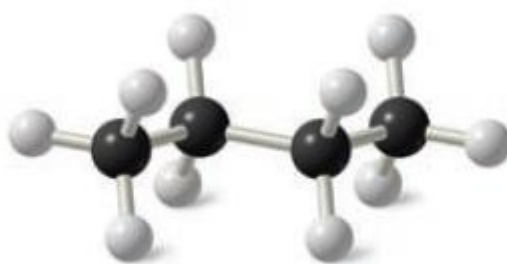
Slika 4.4: Etan s dva C atoma (Solomons i Fryhl, 2011)

Struktura propana (C₃H₈) obično se označava kao C₃ (*Slika 4.5*). Dobiva se iz nafte ili prirodnog plina, u rijetkim slučajevima je biološki generiran. Neotrovan plin, u prisutnosti kisika gori pri čemu nastaju voda i ugljični dioksid (Solomons i Fryhl, 2011).



Slika 4.5: Propan s tri C atoma (Solomons i Fryhl, 2011)

Butan (C_4H_{10}) označava se kao C_4 (*Slika 4.6*). Moguća su dva različita razmještaja atoma, pa zbog toga postoje dva izomerna oblika butana, n-butan i izobutan. N-butan je ravnolančana molekula u kojoj su svi atomi ugljika poravnati, dok je izobutan razgranata molekula. N-butanu je vrelište na $-0,5^\circ C$, a izobutanu $-12^\circ C$ (Tedesco, 1995).



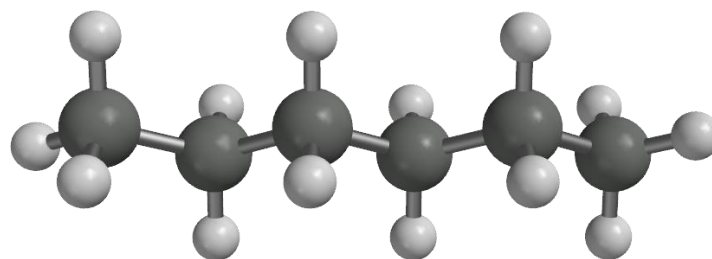
Slika 4.6: n-butan s četiri C atoma (Solomons i Fryhl, 2011)

Pentan (C_5H_{12}) obično se označava kao C_5 (*Slika 4.7*) i sljedeći je član iz obitelji alkana. Pentan ima tri izomera: n-pentan, izopentan i neopentan. Razlika između izomera je u kemijskim i fizikalnim svojstvima, dok je molekularna formula ista (Tedesco, 1995).



Slika 4.7: Pentan s pet C atoma (Solomons i Fryhl, 2011)

Heksan (C_6H_{14}) označava se kao C_6 (*Slika 4.8*). Zasićeni tekući ugljikovodik, koji sadrži pet izomornih oblika. Pri sobnoj temperaturi n-heksan je bezbojna zapaljiva tekućina, vrlo inertno i lako hlapivo nepolarno otapalo (Solomons i Fryhl, 2011).



Slika 4.8: Heksan alkan s šest C atoma (Solomons i Fryhl, 2011)

5. Metoda istraživanja

Površinska geokemijska istraživanja provedena su na širem području naselja Staro Petrovo Selo i Dilj gore. Nakon definiranja profila po kojem će se izvršiti prikupljanje uzoraka, pristupilo se uzorkovanju. Uzorkovanje plinova je izvedeno uz pomoć „sonde“ Model 204, američke tvrtke GeoFrontiers (*Slika 5.1*).



Slika 5.1: Sonda Model 204 (GeoFrontiers, 2018)

Sonda se sastoji od dva dijela koja je potrebno spojiti prije upotrebe. Žuti dio (*Slika 5.1*) predstavlja dio sonde koji ulazi u tlo i u koji se akumulira plin iz tla. Crveni dio (*Slika 5.1*) se sastoji od klznog čekića, uz pomoć kojeg se žuti dio sonde postavlja u tlo. Radi sigurnosti izvođenja uzorkovanja, a također da ne bi došlo do pucanja sonde, potrebno je dobro učvrstiti oba dijela sonde.

Nakon što je sonda sastavljena, sljedeći korak je provjera septum rupice. Septum rupica se nalazi na žutom dijelu sonde (*Slika 5.2*). Septum rupica zapravo služi za provjeru atmosferskog tlaka i za izvlačenje uzorka plina iz sonde. Provjera kvalitete gumice koja brtvi rupicu vrši se uz pomoć injekcije.



Slika 5.2: Prikaz injekcije za uzimanje uzorka i septum rupice (GeoFrontiers, 2018)

Injekcija se zabode u gumicu tako da igla prođe kroz gumicu u sondu. Nakon toga, kada se klip na injekciji otpusti, klip bi se trebao povući do kraja injekcije uslijed atmosferskog tlaka. Ako se klip zadrži na kraju injekcije nakon što ga otpustimo iz ruke, sonda je prošla testiranje i spremna je za korištenje (*Slika 5.3*).



Slika 5.3. Primjer provjere tlaka u sondi (GeoFrontiers, 2018)

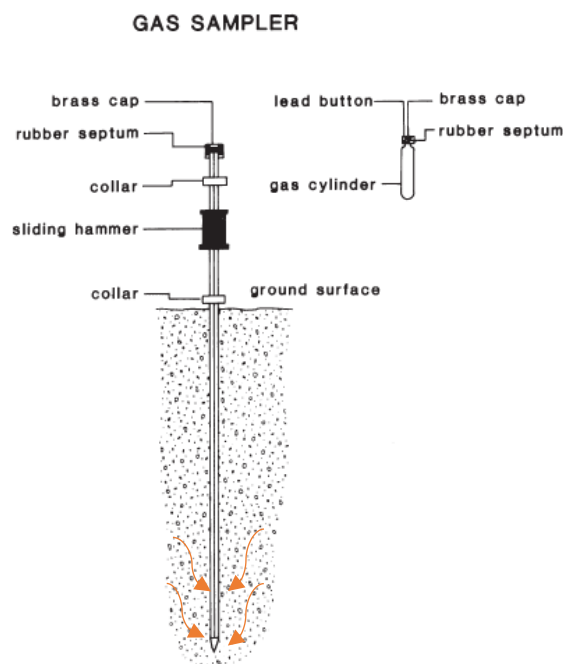
U slučaju da se klip vrati na dno injekcije (*Slika 5.2*), sonda u tom trenutku nije spremna za rad na terenu. Potrebno je provjeriti je li gumica koja brtvi septum rupicu čitava tj. da nije oštećena. Ako jest, potrebno ju je promijeniti i ponoviti provjeru tlaka u sondi. Za vrijeme rada na terenu prilikom provjere tlaka može se dogoditi da je tlak u sondi u redu, a da je igla injekcije oštećena. Oštećenje igle može uzrokovati povratak klipa u početni položaj, što je lažni znak da tlak u sondi nije u redu.

Nakon uspješnog testiranja sonde, pristupa se uzorkovanju plinova. Uz pomoć kliznog čekića, sonda se postavlja u tlo na odabranom mjestu. Preporučena maksimalna dubina postavljanja sonde je jedan metar zbog same konstrukcije sonde - zbog položaja septum rupice, koja će biti fizički nedostupna u slučaju dubljeg postavljanja sonde u tlo (*Slika 5.4*).



Slika 5.4: Primjer uzorkovanja plinova na terenu uz pomoć sonde

Prilikom postavljanja sonde u tlo, plinovi koji se nalaze u tlu ulaze u sondu kroz četiri rupice na dnu sonde (*Slika 5.5*). Tako akumulirani plinovi u sondi se izvlače pomoću injekcije. Preporučljivo je da se prvi uzorak plina, nakon što se izvuče iz sonde, istisne iz injekcije u okoliš jer postoji mogućnost da taj dio plina nije reprezentativan za određenu točku na terenu već je kontaminiran plinovima iz atmosfere. Injekcijom se uzima otprilike 20 cm^3 plina koji se potom ubrizga u bočicu za prikupljanje plina (*Slika 5.4*).



Slika 5.5: Primjer sonde postavljene u tlo i smjer plinova koji ulaze u sondu iz tla (Tedesco, 1995)

5.1. Prednosti sonde

Sonda se na terenu prilikom uzorkovanja pokazala vrlo jednostavnom i brzom za korištenje. Primjerice, bila je potrebna jedna osoba koja može nositi sondu i uzorke i pri tom pokriti relativno veliko područje u jednom danu. Također, pokazala se odličnom na neravnim terenima, gdje je debljina tla često mala, iz razloga što nije potrebna velika debljina tla da bi uzorkovanje bilo sprovedeno uspješno. Kao praktično rješenje za analizu ovakvih uzoraka, može se pokazati i prijenosni plinski kromatograf, koji se može koristiti direktno na terenu. Korištenjem takvog plinskog kromatografa skraćuje vrijeme potrebno za transport uzoraka u laboratorij. Bržom analizom uz pomoć prijenosnog plinskog kromatografa može se usmjeravati daljnje uzorkovanje (potencijalne lokacije).

5.2. Nedostaci sonde

Sonda se pokazala korisnom za uzorkovanje plinovitih ugljikovodika tj. za one od metana (C_1) do butana (C_4). Da bi se postiglo detaljno i što kvalitetnije istraživanje potrebna je sofisticiranija oprema koja poskupljuje istraživanje. Na prikupljenim uzorcima plina s terena može se načiniti samo jedna analiza. Pri uzorkovanju plinova ovom sondom moraju se uzeti u obzir različiti faktori: vremenski uvjeti, tlak zraka, temperatura tla, količina vode u tlu itd.

Vrijednosti dobivenih rezultata mogu ovisiti o sposobnosti, educiranosti i odgovornosti nadležne osobe koja uzima uzorke plina. Nedovoljan broj profila može dovesti do toga da se ne može izraditi kvalitetna interpretacija anomalija na istražnom području, a neispravno rukovanje može dovesti do pucanja sonde. Prilikom korištenja sonde na terenu teško je odrediti u kojem se horizontu tla sonda nalazi. Problem sa sondom koji se dogodio prilikom uzorkovanja za ova istraživanja jest da se ona u jednom trenutku slomila (*Slika 5.6*). Do puknuća može doći ako se ispod sloja tla nalazi kompaktna stijena (npr. vapnenac). Uslijed snažnog zabijanja sonde uz pomoć kliznog čekića doći će do preopterećenja sonde što će rezultirati lomom sonde.



Slika 5.6: Prikaz puknuća sonde na terenu

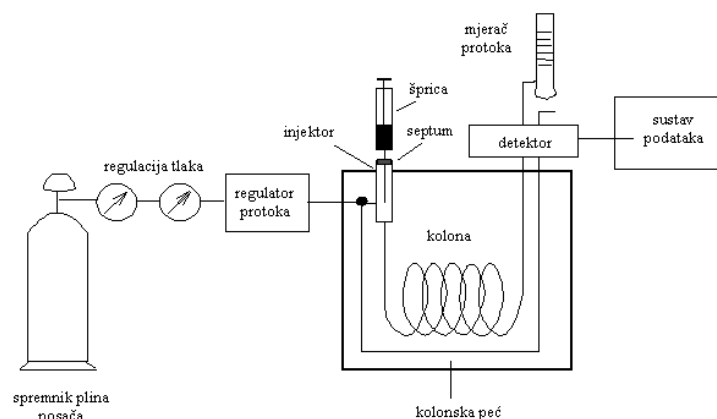
6. Plinska kromatografija (GC-*Gas chromatography*)

Plinska kromatografija kao analiza u naftnoj industriji pruža informacije o sastavu fluida. Način na koji se rezultati interpretiraju i koriste različit je kod naftnih inženjera i geologa/geokemičara. Kod geokemijskih procjena GC kromatografi služe za determiniranje povezanosti između pojedinih ležišta ugljikovodika koja su geografski udaljena ili možda čak i između pojedinih ležišta unutar polja.

Plinska kromatografija je analitička metoda uz pomoć koje se odvajaju pojedine komponente iz kompleksnih spojeva. Plinski kromatogram predstavlja grafički zapis na kojem su prikazane utvrđene vrijednosti odvojenih komponenti unutar kompleksnih spojeva, korištenjem plameno-ionizacijskog detektora ili detektora na bazi toplinske vodljivosti (Barić, 2006).

U današnje vrijeme, postoji više vrsta plinske kromatografije. Neke od njih su: HTGC-high temperature GC, 2D-GC ili GCxGC i GC-otisak prsta (engl. *finger printing*). Razlika između plinskih kromatografa je u vrsti detektora, plinskom nosaču, načinu injektiranja uzorka u sustav te u kolonama. Za razliku od obične plinske kromatografije navedene metode su dosta novije i sofisticiranije. Za analizu uzoraka dobivenih na terenu korištena je GC metoda, te će stoga u nastavku biti ukratko opisana.

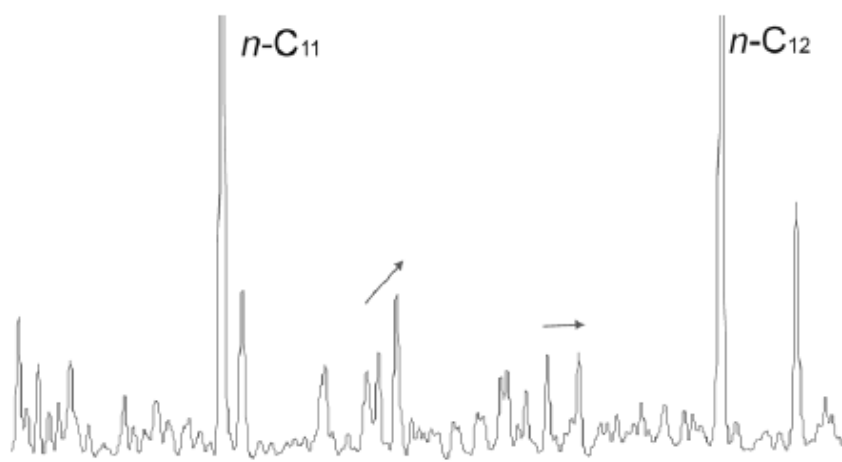
Kod plinske kromatografije pokretna faza je uvijek plin. U zagrijani injekcijski blok injektira se uzorak uz pomoć štrcaljke (Slika 6.1). Unutar bloka nalazi se plin nositelj koji može biti Ar, N₂, He, CO₂ ili H₂. Uloga plina nosioca je prevođenje uzorka kontinuirano, bez prekida, kroz kolonu, gdje dolazi do detektora koji registrira komponente unutar kompleksnih spojeva u obliku pikova (Barić 2006; Luterotti 2002).



Slika 6.1: Shematski prikaz plinskog kromatografa (Luterotti, 2002)

Najčešći detektori koji se koriste u plinskom kromatografu su: detektor toplinske vodljivosti (TCD), detektor zahvata elektrona (ECD) i plameno-ionizacijski detektor (FID). U cilju dobivanja što preciznije i kvalitetnije identifikacije uzorka koristi se i GC-MS sustav. GC-MS sustav predstavlja kombinaciju plinskog kromatografa i masene spektrometrije. Uz pomoć plinskog kromatografa odvajaju se organske komponente, dok se masenim spektrometrom detektiraju strukturne informacije ugljikovodika (Luterotti, 2002).

Brzina kretanja molekula kroz kolonu zapravo ovisi o karakteru molekula. Npr. lagane molekule su pokretljivije u odnosu na teške, dok se nepolarne molekule kreću brže od polarnih. Tijekom analitičkog mjerenja povećanjem temperature dolazi i do pokretanja teških molekula kroz kolonu. Tako odvojene molekule uz pomoć detektora se detektiraju u obliku pikova (*Slika 6.2*), gdje je veličina pika proporcionalna koncentraciji pojedine molekule (Barić, 2006).

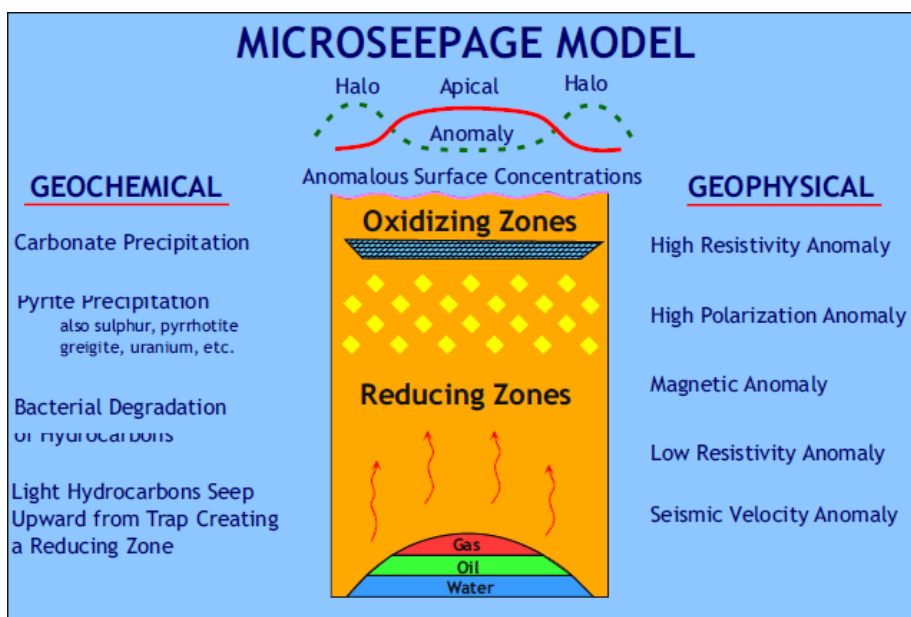


Slika 6.2: Prikaz plinskog kromatograma (Zeng et al., 2012)

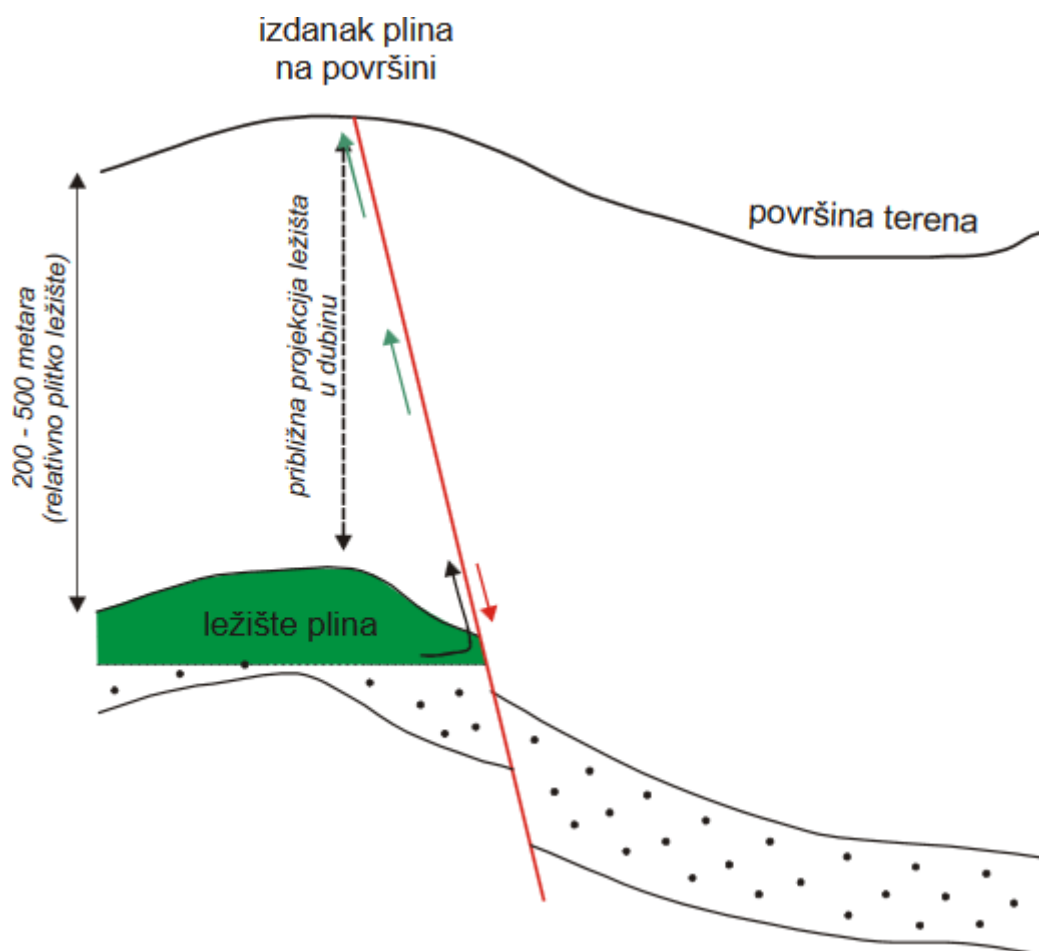
7. Površinska geokemijska prospekcija

U današnje vrijeme kad nafta i plin čine preko 60% izvora energije, potraga za fosilnim gorivima je i dalje vrlo aktualna. S povećanom potražnjom i nešto većom cijenom ugljikovodika na svjetskom tržištu, istraživanje ugljikovodika postaje zanimljivo čak i u područjima s niskim potencijalnim izgledima. Istraživanje ugljikovodika uobičajeno se izvodi pomoću konvencionalnih metoda koje uključuju terensku geologiju (kartiranje, prikupljanje uzoraka itd.), geofizička istraživanja (seizmika, gravimetrija, elektromagnetske metode itd.) i istražna bušenja (Naouali et al., 2017). S obzirom da su velika ležišta već davno otkrivena, istraživanje manjih ležišta s ovim metodama dovodi u pitanje ekonomsku validnost investiranog u odnosu na ono što se očekuje. S razvojem znanosti i tehnologije dolazi i do napretka u metodama za istraživanje koje su se prije izbjegavale zbog neefikasnosti. Jedna od tih metoda je i površinska geokemijska prospekcija.

Svrha geokemijskih istraživanja je potraga za kemijski prepoznatljivim površinskim ili približno površinskim pojavama ugljikovodika i njihovim promjenama, koji služe kao tragovi neotkrivenih ležišta nafte i plina. Procesi i mehanizmi difuzije, efuzije i uzgona omogućuju migraciju ugljikovodika iz podzemlja do površine gdje se zadržavaju u sedimentima tla (Rasheed et al., 2015). Detaljne znanstvene i geokemijske studije otkrile su da su mikroizdanci ugljikovodika iznad ležišta nafte uobičajeni. Budući da su migracije skoro pa vertikalne (*Slika 7.1 i Slika 7.2*), veličina anomalije na površini može približno opisati produktivne granice ležišta u dubini (Schumacher i Abrams, 1996).



Slika 7.1: Prikaz modela mikroizdanka (Schumacher i Abrams, 1996)



Slika 7.2: Koncept površinskog mikroizdanka (Malvić i Velić, 2008)

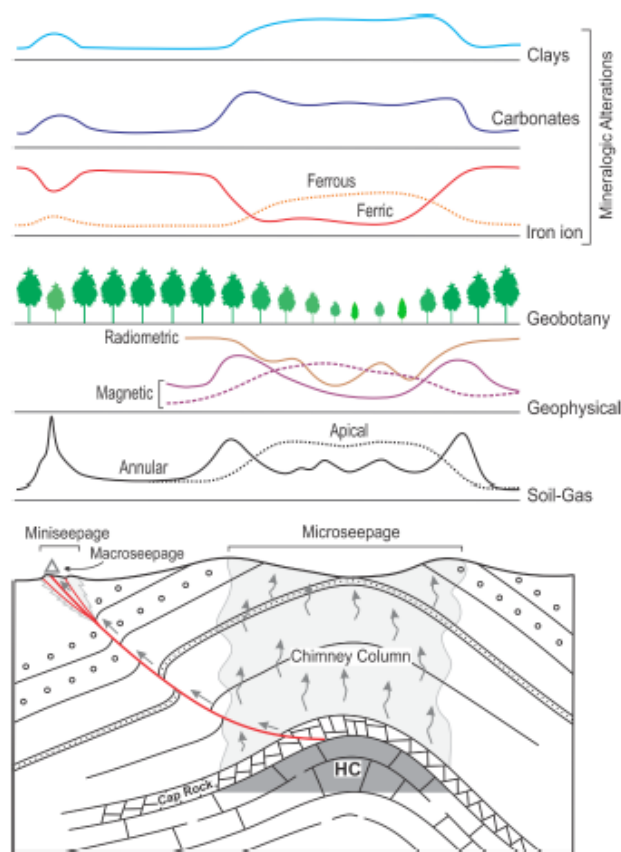
7.1. Makroizdanci ugljikovodika

Zahvaljujući površinskoj geokemijskoj prospekciji na terenu možemo utvrditi makroizdanke i mikroizdanke ugljikovodika. Makroizdanci se odnose na vidljive izdanke nafte ili plina. Sadrže velike koncentracije raznih ugljikovodika. Najčešće se pojavljuju uz rasjede i pukotinske zone, no mogu biti i asocirani s istjecanjem ugljikovodika kroz kolektorski sloj u nedostatku zamke (Kovačević, 2015). Istraživanjem makroizdanaka u prošlosti došlo se do otkrića mnogih važnih svjetskih naftnih i plinskih ležišta (Barić, 2006).

7.2. Mikroizdanci ugljikovodika

Mikroizdanci predstavljaju okom nevidljive izdanke prepoznate prisustvom anomalnih koncentracija laganih ugljikovodika (C_1 - C_5) u tlima, mikrobioloških anomalija, anomalija elemenata u tragovima, mineraloških promjena i izmijenjenih električnih, magnetnih i seizmičkih svojstava pripovršinske zone (*Slika 7.3*; Schumacher et al., 1996). U slučaju dugoročnog propuštanja ugljikovodika u sustav mikroizdanka, dolazi do niza fizičkih, kemijskih i mineraloških promjena unutar trase dismigracije iznad ležišta ugljikovodika (*Slika 7.3*). Mineraloške promjene mikroizdanka obuhvaćaju sljedeće:

- 1) Formiranje glina – transformacija postojećih minerala glina ili formiranje novih minerala glina uglavnom je povezano s kiselijim uvjetima na trasi dismigracije. Kaolinit je daleko najzastupljeniji mineral glina koji nastaje prilikom alteracija u zoni mikroizdanaka. Pretpostavlja se da nastaje alteracijom feldspata ili nestabilnijih ilit/smektit glina. Ovaj proces može osloboditi kalij (K) iz glina i time dovesti do niskih zračenja gama zraka iznad ležišta ugljikovodika (Tedesco, 1995; Saunders et al., 2013).
- 2) Precipitacija karbonata u vodom saturiranoj zoni – vrlo je uobičajena u sustavu mikroizdanaka. Do sada otkrivene karbonatne vrste su vrlo različite i kreću se od kalcita do dolomita, ankerita, siderita, aragonita, rodohrozita. Nekoliko istraživanja je pokazalo da karbonati mogu nastati oksidacijom ugljikovodika. Ugljik može potjecati i iz drugih izvora kao što je meteorska ili intersticijska voda (Schumacher et al., 1996; Saunders et al., 2013).
- 3) Formacija sulfida - veličina piritne zone ovisi o nekoliko parametara uključujući količinu sumpora (S) u okolišu. Sam sumpor kao element ima podrijetlo iz H_2S koji vuče podrijetlo iz ugljikovodika ili oksidacijom sumporovodika (Asadzadeh et al., 2017).



Slika 7.3: Shematski prikaz mikroizdanka i makroizdanka (Asadzadeh et al., 2017)

7.3. Dosadašnja iskustva u primjeni površinske geokemijske prospekcije

Razvojem tehnologije u zadnjih nekoliko desetljeća došlo je i do napretka u primjeni i interpretaciji površinske geokemijske prospekcije. 1929. godine Laubmeyer je izvršio prva prava površinsko-geokemijska ispitivanja u svrhu naftnogeloških istraživanja. Istraživanjem plinova iz tla ustanovio je da su vrijednosti metana veće u područjima iznad ležišta ugljikovodika. Sokolov je 1935. godine modificirao Laubmeyerov instrument i uspio zabilježiti prisustvo etana i viših lakših ugljikovodika u uzorcima plina (Schumacher, 2017).

U posljednjih četrdeset godina, kontinuiranim akademskim i industrijskim istraživanjima, zahvaljujući razvojem novih teorija i spoznaja te usavršavanjem instrumenata, došlo se do toga da danas postoji nekoliko tisuća individualnih površinskih geokemijskih istraživanja. Na osnovu dobivenih rezultata može se zaključiti da je primjena površinske geokemijske prospekcije uspješna u područjima s jednostavnijim geološkim odnosima, posebice strukturnim. Interpretacija je zahtjevna u smislu da iziskuje integriranje podataka dobivenih površinskom prospekcijskom metodom s geološkim, geofizičkim i hidrološkim podacima (Schumacher, 2017).

Podatci o ugljikovodicima dobiveni na mikroizdancima mogu pružiti izravne dokaze, ne samo za prisustvo matičnih stijena ili migracije ugljikovodika, već još i važnije informacije o mogućem punjenju potencijalnih zamki utvrđenih interpretacijom geofizičkih istraživanja. Podatci dobiveni na ovaj način, ako se ispravno usklade i interpretiraju s konvencionalnim istražnim podacima, smanjuju rizik prilikom istraživanja (Schumacher, 2010).

Na primjeru istraživanja izvedenih u Potter et al. (1996), Schumacher (2010) je prikazao rezultate i mogućnosti površinske geokemijske prospekcije. Na osnovu 139 geokemijskih istraživanja došlo je do bušenja 141 bušotine. Od toga 43 bušotine bile locirane na području gdje je anomalija mikroizdanka bila negativna, a ostalih 98 bušotina je bilo locirano u području s pozitivnom anomalijom. Od bušotina lociranih bez površinskih geokemijskih indikatora, samo je jedna bila pozitivna, dok su u drugom setu bušotina (s pozitivnim geokemijskim anomalijama) u 90 bušotina otkriveni tragovi ugljikovodika, a 74 bušotine nabušile ležišta ekonomskog značaja.

8. Rezultati

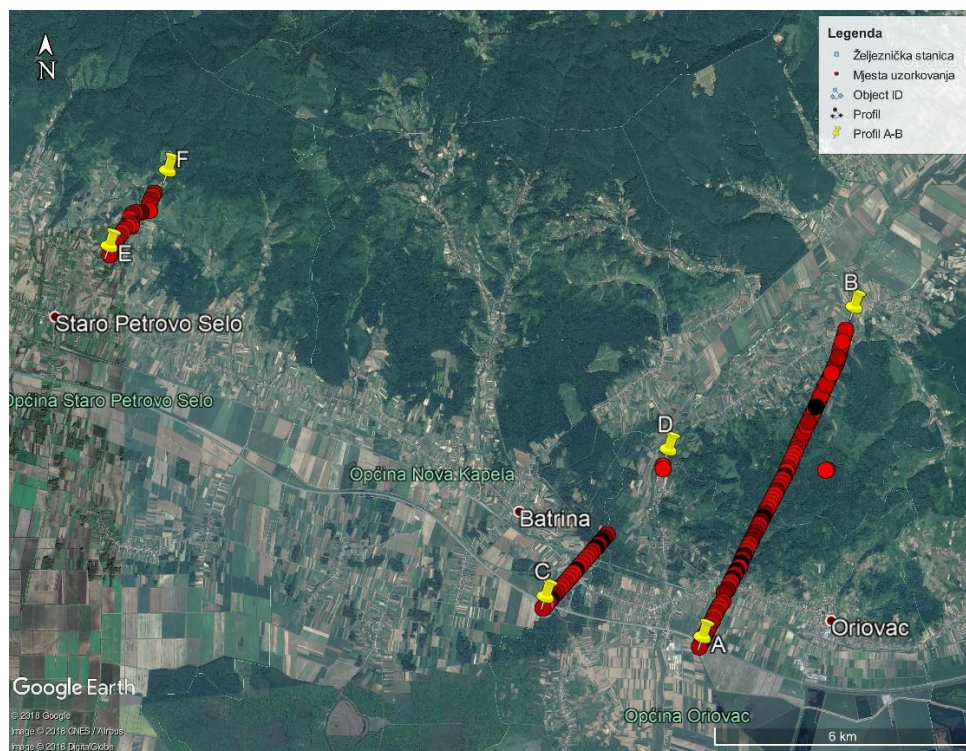
Područje istraživanja obuhvaća površinu veličine otprilike 16 x 9 km. Istraživanje je izvršeno na tri profila: 1. Dilj gora profil, 2. Pleternica profil i 3. Staro Petrovo Selo profil (*Slika 8.1*). U terenskom radu uključeno je geokemijsko uzorkovanje 136 točaka duž profila međusobno udaljenih 100 m (*Slika 1*). Točke uzorkovanja određene su na topografskoj karti mjerila 1:25.000, a svaka točka uzorkovanja pozicionirana je uz pomoć GPS-a.

Uzorkovanje je izvršeno sredinom srpnja 2017. godine pod stabilnim atmosferskim uvjetima i temperaturom zraka u prosjeku oko 25°C. Uzorkovanje plinova je izvedeno uz pomoć sonde Model 204, američke tvrtke GeoFrontiers. Uz pomoć kliznog čekića na odabranom mjestu sonda se postavljala na dubinu od otprilike 1 m. Detaljan postupak uzorkovanja objašnjen je pod 5. *Metoda istraživanja*.

Plinovi prikupljeni na terenu analizirani su uz pomoć plinske kromatografije u laboratoriju (Geofrontier, 2017). U svim uzorcima zabilježene su pojave alkana (metan, etan, propan, izobutan i n-butan) i alkena (etilen i propilen). Nakon toga se pristupilo statističkoj obradi dobivenih rezultata. Izračunati su statistički parametri za dobivene koncentracije te su napravljeni omjeri zasićenih prema nezasićenim ugljikovodicima radi određivanja biogenog ili termogenog podrijetla plinova.

Pri interpretaciji podataka korišten je modificirani nomografležišta preuzet iz plinsko-karotažnog izvještaja za duboku istražnu bušotinu Kotoriba-3 (Nepublicirana referenca). Svrha ovakvog tipa nomograma je da se tijekom izvođenja plinske karotaže pokuša na jednostavan grafički način odrediti o kojem tipu ležišta se radi, s obzirom na jednostavnost i lakoću korištenja primijenjen je u diplomskom radu.

Za određivanje anomalnih zona pristupilo se izradi grafova s prikazom koncentracija laganih ugljikovodika te grafa s prikazom omjera zasićenih prema nezasićenim ugljikovodicima (C_2/C_2^-) i omjera etan prema propan (C_2/C_3) (Saunders et al., 1999).



Slika 8.1: Karta lokacije uzorkovanja (Google Earth, 2018)

8.1. Staro Petrovo Selo

Za lokalitet Staro Petrovo Selo postoje pisani dokazi koji su stari preko 150 godina, a koji opisuju pojave nafte na ovom području. Početkom 20. stoljeća izvedena su istraživanja na južnim padinama Požeške gore. Tek nakon drugog svjetskog rata pristupilo se ozbiljnom istraživanju, gdje je napravljena detaljna geološka karta kako bi se utvrdio odnos izdanak-kolektor-ležište. 1956. godine pristupilo se dubokom istražnom bušenju. Izbušene su dvije istražne bušotine SPS-1 (798,5 m) i SPS-2 (905,3 m) (Šparica et al., 1972). Unutar donjopontskih abichi naslaga nisu utvrđeni propusni pješćani intervali koji su inače nositelji nafte u Savskoj depresiji. Ekonomski neisplative količine nafte, umjesto u abichi naslagama, pronađene su u panonskim pješčenjacima (Šparica et al., 1972).

Svrha površinskog geokemijskog istraživanja na području Starog Petrovog Sela bila je da se utvrdi kakvi će se rezultati dobiti u području gdje se nalazi makroizdanak nafte na površini (Slika 8.2) i u blizini obje istražne bušotine SPS-1 i SPS-2. Profil se nalazi SZ od profila Pleternica i Dilj gora. Na profilu Staro Petrovo Selo ukupno je prikupljeno 23 uzorka plina. Ukupna duljina profila iznosi 2,3 km.



Slika 8.2: Makroizdanak nafte na lokalitetu Staro Petrovo Selo

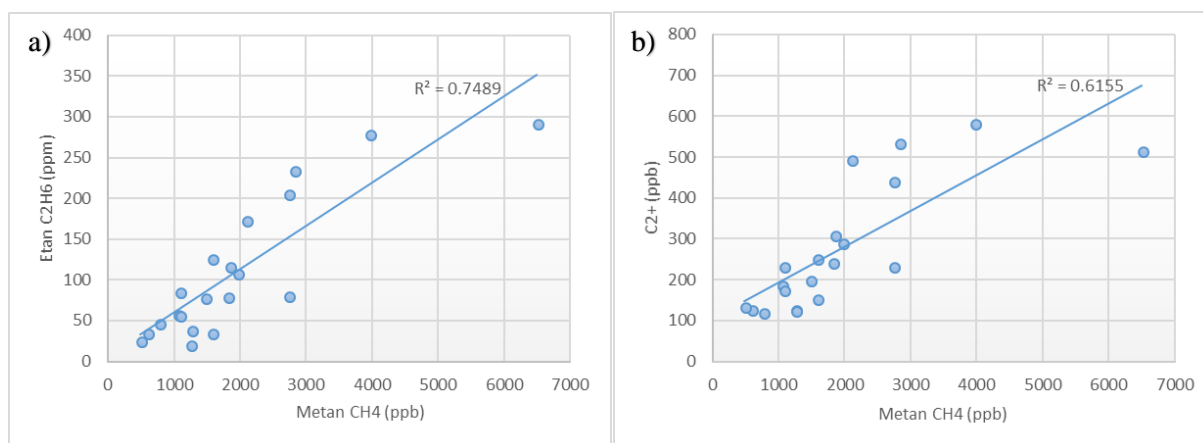
Statistički parametri za uzorke plina s područja Starog Petrovog Sela pokazuju da su na ovom području koncentracije laganih ugljikovodika nešto manje u odnosu na dva profila koji će biti kasnije opisani. Maksimalna koncentracija metana iznosi 6495 ppb, dok je

maksimalna koncentracija etana 248,2 ppb (Tablica-1). Zastupljen je trend opadanja vrijednosti alkana idući od metana do butana. Od alkena su u svim uzorcima plina prisutni etilen i propilen (Tablica 1). Kako je primjetan trend $C_1 > C_2 > C_3 > C_4$ može se potvrditi da se i na području Starog Petrovog Sela radi o ugljikovodicima termogenog porijekla (Morelos i Csizmeg, 2017).

Tablica 1: Glavni statistički parametri Starog Petrovog Sela za koncentracije alkana i alkena u 23 uzoraka plina

Statistički parametri		Alkani i alkeni							Ukupno C2-C4 alkana
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	
Minimum	(ppb)	486,4	21,2	15,5	29,7	16,6	14,1	12,6	90,8
Maksimum	(ppb)	6495,5	293,3	248,2	185,3	136,3	52,3	110,4	544
Srednja vrijednost	(ppb)	1904,62	109,64	66,6	89,26	63,37	32,85	46,68	245,58
Median	(ppb)	1577,4	81,6	47,7	71,5	53,6	33,8	39,8	206,3
Standardna devijacija	(ppb)	1309,27	80,5	53,93	50,56	34,36	10,07	24,61	147,59
Asimetrija		2,15	1,07	2,12	0,72	0,63	-0,16	1,31	0,84
Suma	(ppb)	43806,2	2521,8	1531,7	2053	1457,5	755,6	1073,6	5648,4
Broj pozitivnih uzoraka		23	23	23	23	23	23	23	23

Korelacijom između metana CH₄ i etana C₂H₆ dobiven je koeficijent determinacije koji iznosi $R^2=0,7489$ (Slika 8.3a). Rezultat indicira na umjerenu korelaciju i ukazuje da postoji mogućnost da su utvrđeni alkani na profilu Staro Petrovo Selo migrirali iz nekoliko različitih izvora. S obzirom na dobivenu vrijednost korelacije može se reći da su ugljikovodici na lokalitetu Starog Petrovog Sela pretrpjeli određeni stupanj biodegradacije (Morelos i Csizmeg, 2017).



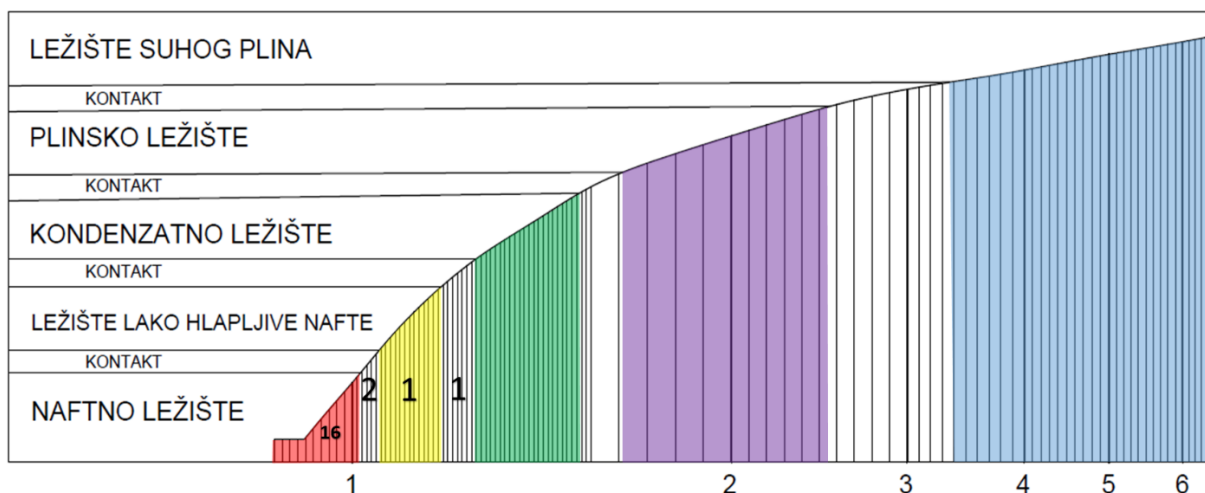
Slika 8.3: Prikaz odnosa na točkastom dijagramu: a) metan prema etan, b) etan prema C2+

Na nomografu ležišta (Slika 8.4) prikazan je odnos etan prema propan uz pomoć jednadžbe:

$$N = \frac{\%C_2 * MC_2}{\%C_3 * MC_3} \quad (1-1)$$

gdje je $\%C_2$ koncentracija etana izražena u postotcima (%), MC_2 molarna masa etana (g/mol), $\%C_3$ koncentracija propana izražena u postotcima (%), MC_3 molarna masa propana (g/mol). Različitim bojama posebno je označena pojedinačna vrsta ležišta, dok su bijelom bojom označeni kontakti između ležišta. Brojke na grafu prikazuju koliko se utvrđenih vrijednosti nalazi u određenom polju.

Na slici 8.4 uočava se da se 80% vrijednosti dobivenih izračunom pomoću formule (1 - 1) nalazi u području naftnog ležišta (Slika 8.4), jedna vrijednost pada u područje lako hlapljive nafte, dok se ostale tri vrijednosti nalaze na kontaktima. Ovako visok postotak može nam ukazati da se ipak radi o jednom izvoru ugljikovodika te je konačni razlog niskog koeficijenta determinacije (Slika 10a) zapravo biodegradacija ugljikovodika.



Slika 8.4: Prikaz nomografa ležišta za profil Staro Petrovo Selo

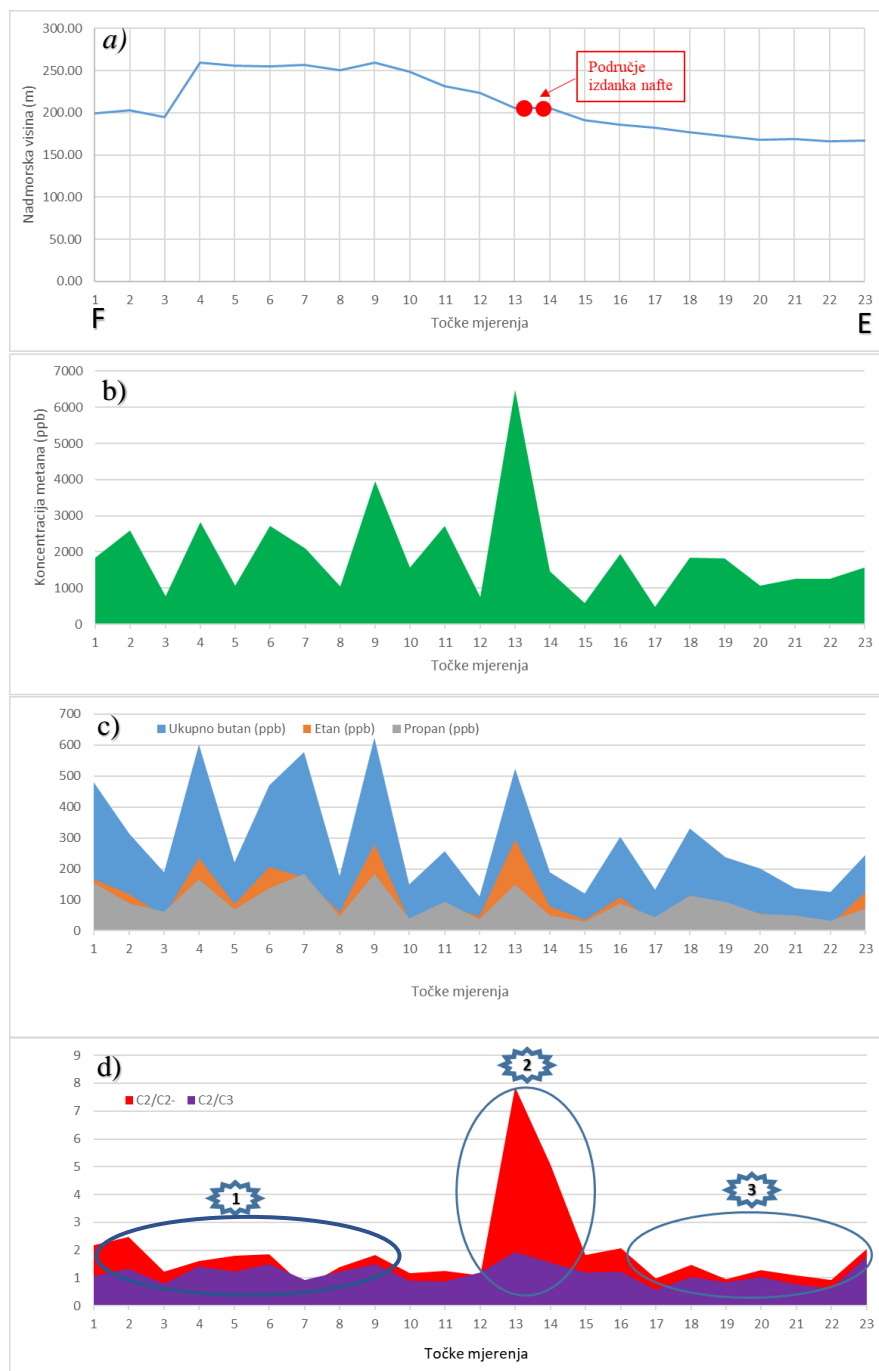
8.1.1. Distribucija anomalnih zona na geokemijskom profilu Staro Petrovo Selo

Omjerom etan prema etilen (C_2/C_2^-) i pojavama visokih koncentracija metana utvrđene su tri anomalne zone na profilu Staro Petrovo Selo (*Slika 8.5b i Slika 8.5d*). S obzirom da postoji makroizdanak nafte na površini (*Slika 8.2*) bilo je lako utvrditi odakle ugljikovodici potječu.

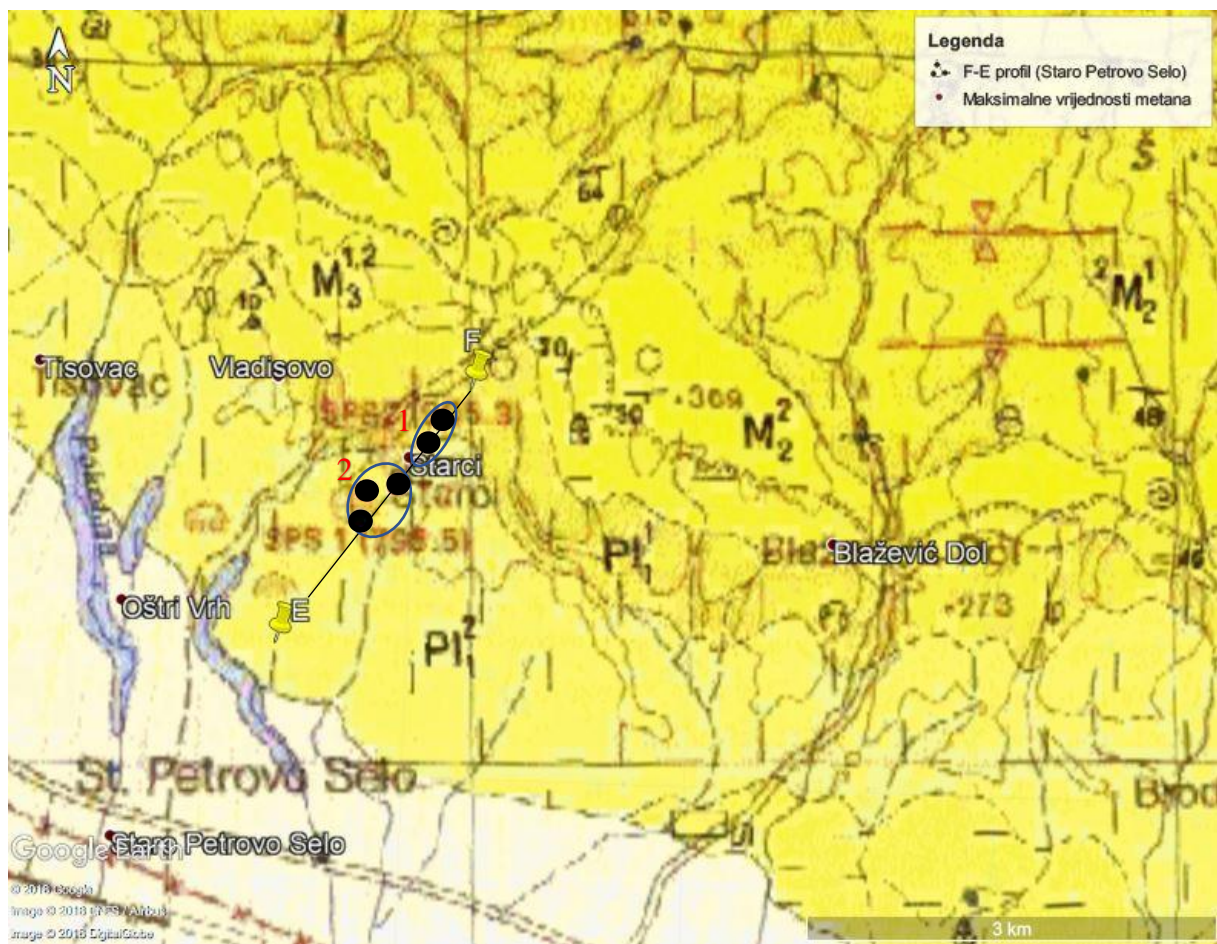
Anomalna zona 1, ukupne duljine 1 km, okarakterizirana je relativno visokim koncentracijama alkana (*Slika 8.5b i Slika 8.5c*), pa tako maksimalna koncentracija metana iznosi 3960,8 ppb. Ukupna koncentracija butana dostiže i preko 600 ppb, točnije 622,8 ppb (*Slika 8.5c*). Maksimalne vrijednosti pikova etana su u prosjeku 200 ppb (*Slika 12c*). Ono što se sa sigurnošću može reći, a što potvrđuje i graf (*Slika 8.5d*), da bi anomalna zona 1 mogla predstavljati mikroizdanak ležišta. Postoji slaba aktivnost migriranja ugljikovodika što je vidljivo iz omjera etan prema etilen (*Slika 8.5d*), dok niske vrijednosti omjera etan prema propan (*Slika 8.5d*) ukazuju da registrirani ugljikovodici vuku porijeklo iz nafte.

Anomalna zona 2 nalazi se u neposrednoj blizini makroizdanka nafte (*Slika 8.5d*). Maksimalna koncentracija metana iznosi 6495,5 ppb te je i ujedno najviša na ovom profilu (*Slika 8.5b*). Primjetna je i visoka koncentracija ukupnog butana koja iznosi 524,2 ppb (*Slika 8.5c*). Omjerom etan prema etilen (*Slika 8.5d*) dobivena je visoka vrijednost, što zapravo potvrđuje teoriju koju su iznijeli Saunders et al. (1999), da se anomalno visoke vrijednosti omjera etan prema etilen (C_2/C_2^-) najčešće nalaze iznad ležišta nafte ili plina (*Slika 8.2*).

Anomalna zona 3 predstavljena je s dva pika metana čije vrijednosti iznose oko 1800 ppb (*Slika 8.5b*). Maksimalna vrijednost etana iznosi 112,6 ppb, dok je maksimalna vrijednost ukupnog butana dvostruko veća (*Slika 8.5c*). Na grafu omjera etan prema etilen i etan prema propan (*Slika 8.5d*) zapažaju se značajno manje vrijednosti. Anomalna zona 3 predstavlja jednu zonu mikroizdanka, čiji ugljikovodici vuku porijeklo od nafte što je vidljivo iz niskih vrijednosti omjera etan prema propan (*Slika 8.5d*).



Slika 8.5: Dijagrami za Staro Petrovo Selo: a) Nadmorska visina prikupljenih uzoraka (Morelos i Csizmeg, 2017), b) Koncentracija metana (ppb), c) Koncentracija etana, propana i butana (ppb), d) Crveno-omjer etan prema etilen, plavo-omjer etan prema propan;



Slika 8.6: Prikaz točkasto maksimalnih vrijednosti metana za profil Staro Petrovo Selo u pojedinim anomalnim zonama (crvenim brojkama označeno) na Osnovnoj geološkoj karti (OGK) 1:100.000 list Nova Kapela (Šparica et al, 1972)

8.2. Pleternica

Profil Pleternica dužine je 2,8 km te je drugi po veličini profil postavljen na terenu. Smješten je zapadno od profila Dilj gora. Profil je postavljen na ravničarskom dijelu terena, kako bi se pokušalo vidjeti kakvi će se zapravo rezultati dobiti na području gdje nisu primjetne geomorfološke strukture na površini. Na profilu C-D Pleternica (*Slika 8.1*) ukupno je prikupljeno 27 uzoraka plina.

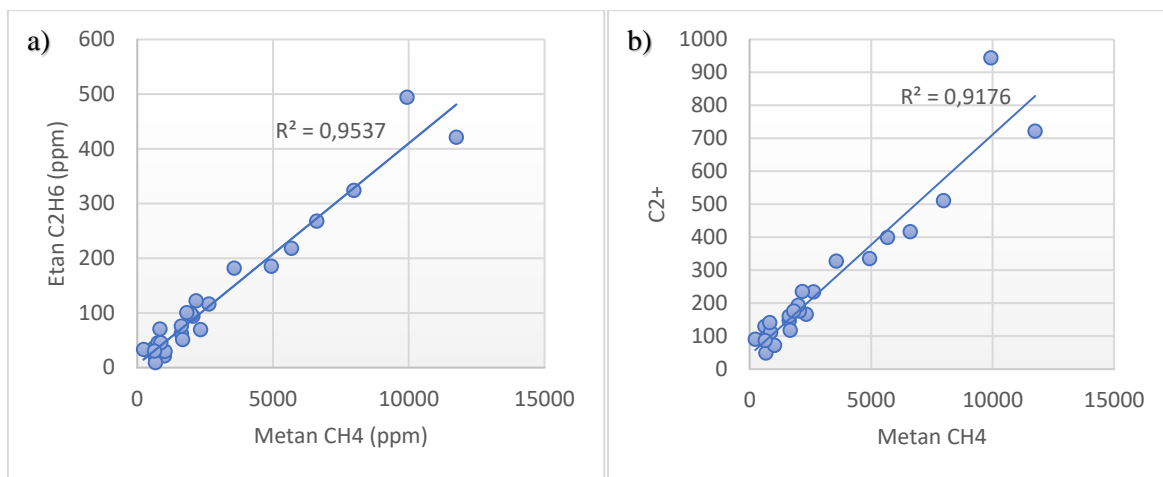
Za dobivene rezultate uzoraka iz laboratorija izračunati su statistički parametri (Tablica 2). Za razliku od profila Dilj gora, na profilu Pleternica srednja vrijednost metana je nešto veća, no treba je uzeti s oprezom jer se radi o manjem broju uzoraka negoli na Dilj gori. Prisutnost alkana je zabilježena u svih 27 uzoraka. Maksimalna koncentracija etana iznosi 494,3 ppb maksimalna vrijednost etana pojavljuje se u točki s drugom najvećom vrijednošću metana 9939,8 ppb (Tablica 2).

Tablica 2: Glavni statistički parametri Pleternice za koncentracije alkana i alkena u 27 uzoraka plina

Statistički parametri		Alkani i alkeni							Ukupno C2-C4 alkana
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	
Minimum	(ppb)	230,9	9,2	14	17,9	6,9	4,8	4,8	42,2
Maksimum	(ppb)	11750,8	494,3	363,6	307,7	165,8	65,4	65,4	879,2
Srednja vrijednost	(ppb)	2836,59	120,24	60,45	69,17	44,94	20,03	22,66	199,86
Median	(ppb)	1673,5	70,7	42,6	49,9	42,1	14	20,2	148,8
Standardna devijacija	(ppb)	3036,62	125,88	68,83	61,57	33,15	15,29	16,04	199,86
Asimetrija		1,75	1,75	3,56	2,65	1,97	1,85	1,76	2,03
Suma	(ppb)	76587,9	3246,4	1632,2	1867,6	1213,5	540,9	611,7	5725,7
Broj pozitivnih uzoraka		27	27	27	27	27	27	27	27

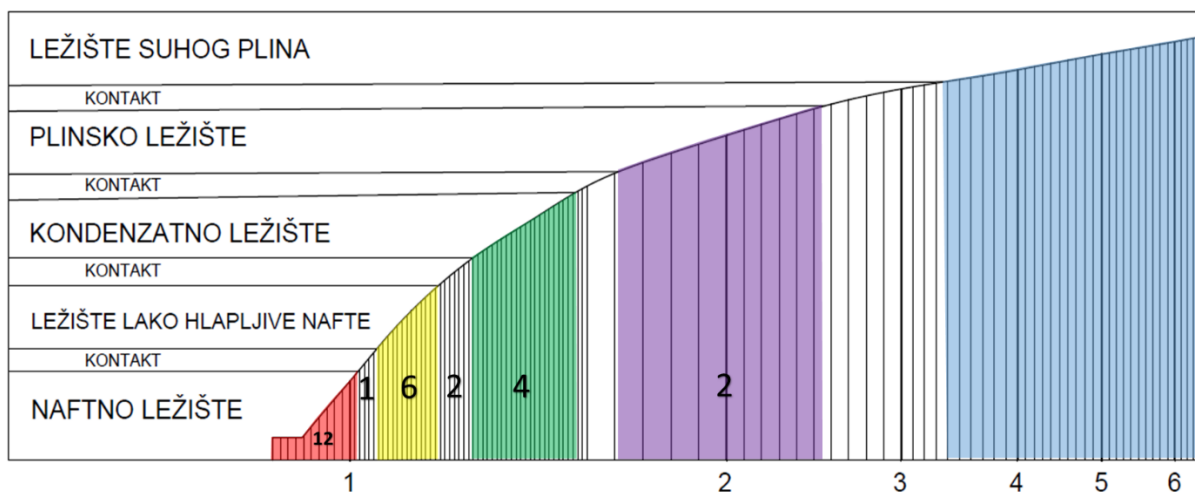
Od nezasićenih ugljikovodika, propilen i etilen su registrirani u uzorcima. Srednja vrijednost etilena iznosi 60,45 ppb, što je više za razliku od srednje vrijednosti koju ima ukupni butan ima. Srednje vrijednosti za propan iznosi 69,17 ppb (Tablica 2). Očito je da i na uzorcima prikupljenima na profilu Pleternica postoji neka vrsta biokemijske reakcije koja generira alkene. Primjetan je trend opadanja vrijednosti alkana $C_1 > C_2 > C_3 > C_4$, što sugerira da se radi o termogenom izvoru (Morelos i Csizmeg, 2017).

Vrijednost koeficijenta determinacije metan prema etan je visoka (*Slika 8.7a*) i iznosi $R^2=0,9537$. Visoki stupanj korelacije sugerira da ugljikovodici potječu iz istog izvora i da su najvjerojatnije migrirali pod istim uvjetima (Zhang et al., 2014). Omjer etana prema etilenu pokazuje također visok koeficijent determinacije $R^2=0,9176$ i ukazuje da su ugljikovodici na području Pleternice termogenog porijekla (Zhang et al., 2014; *Slika 8.7b*).



Slika 8.7: Prikaz odnosa na točkastom dijagramu: a) metan prema etan, b) etan prema C2+

Na nomografu ležišta za profil Pleternica (Slika 8.8) od dvadeset i sedam uzoraka dvanaest pada u područje naftnog ležišta, šest u područje ležišta lako hlapljive nafte, dva u područje plinskog ležišta, dok ostala tri uzorka padaju u kontaktno područje.



Slika 8.8: Prikaz nomografa ležišta za profil Pleternica

8.2.1. Distribucija anomalnih zona na geokemijskom profilu Pleternica

Na profilu Pleternica na osnovu visokih koncentracija alkana, omjera etan prema etilen, te uz pomoć omjera etan prema propan utvrđene su četiri anomalne zone. Prema strukturnoj karti po podlozi panonskih naslaga (*Slika 8.11*) nešto južnije od profila nalazi se normalni rasjed smješten na 600 ms (Rukavina, 2015). Na Osnovnoj geološkoj karti (OGK) 1:100.000 list Nova Kapela (*Šparica et al, 1972*) nalazi se rasjed koji je utvrđen geofizičkim istraživanjima koji okomito presijeca geokemijski profil Pleternica (*Slika 8.10*).

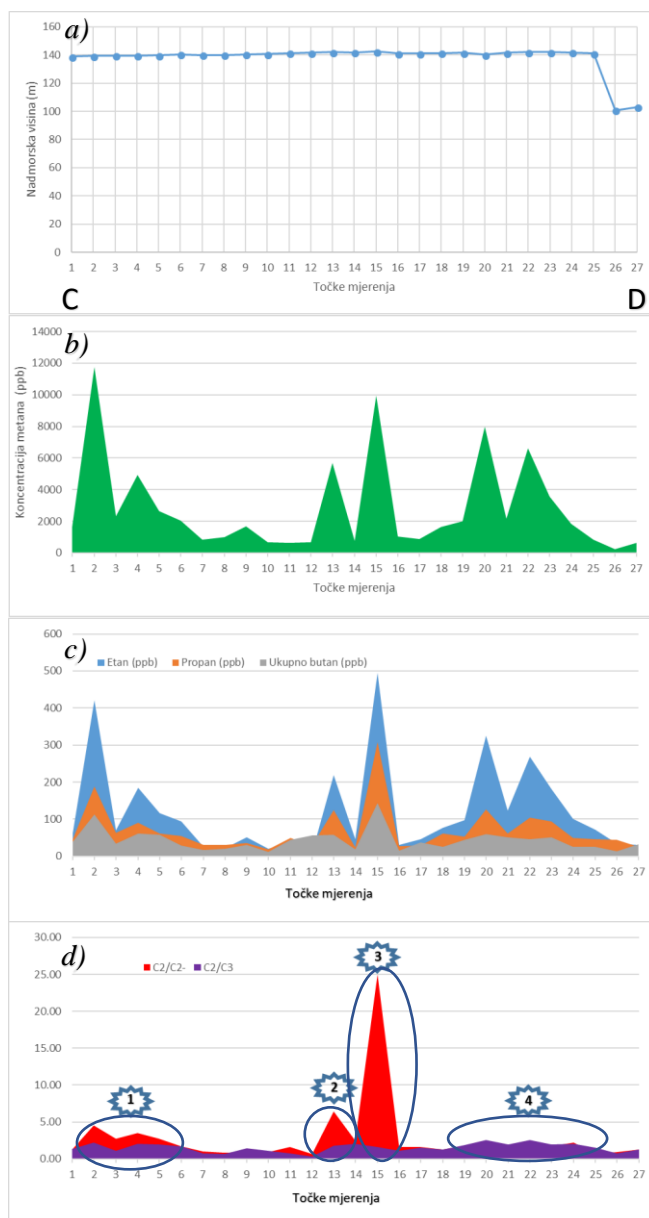
Anomalna zona 1 pojavljuje se na samom početku profila (*Slika 8.9d*). Vrijednost metana u anomalnoj zoni 1 je najviša i iznosi 11750,8 ppb (*Slika 8.9b*). Koncentracije ostalih alkana (etan, propan i butan) su povišene (*Slika 8.9c*). Omjer etan prema etilen (C_2/C_2^-) iznosi 4,51 što ukazuje na aktivno područje po pitanju migracije laganih ugljikovodika i zapravo predstavlja anomalnu zonu (*Slika 8.9d*). Kod anomalne zone 1 treba biti pažljiv po pitanju dobivenih vrijednosti koncentracija alkana i alkena jer se anomalna zona 1 nalazi u neposrednoj blizini autoceste A3 i na poljoprivrednom je zemljištu, stoga ne treba isključiti niti mogućnost sekundarnog onečišćenja ugljikovodicima.

Anomalna zona 2 dužine 200 m, manja je u odnosu na anomalnu zonu 1 (*Slika 8.9d*). Maksimalna vrijednost metana iznosi 5679,7 ppb (*Slika 8.9b*). Omjer etan prema etilen (C_2/C_2^-) ukazuje da se radi o pojavi manje anomalije - mikroizdanka, dok dobivene niske vrijednosti omjera etan prema propan (C_2/C_3) sugeriraju da se radi o ugljikovodicima iz naftnog ležišta (Saunders et al., 1999; *Slika 8.9d*).

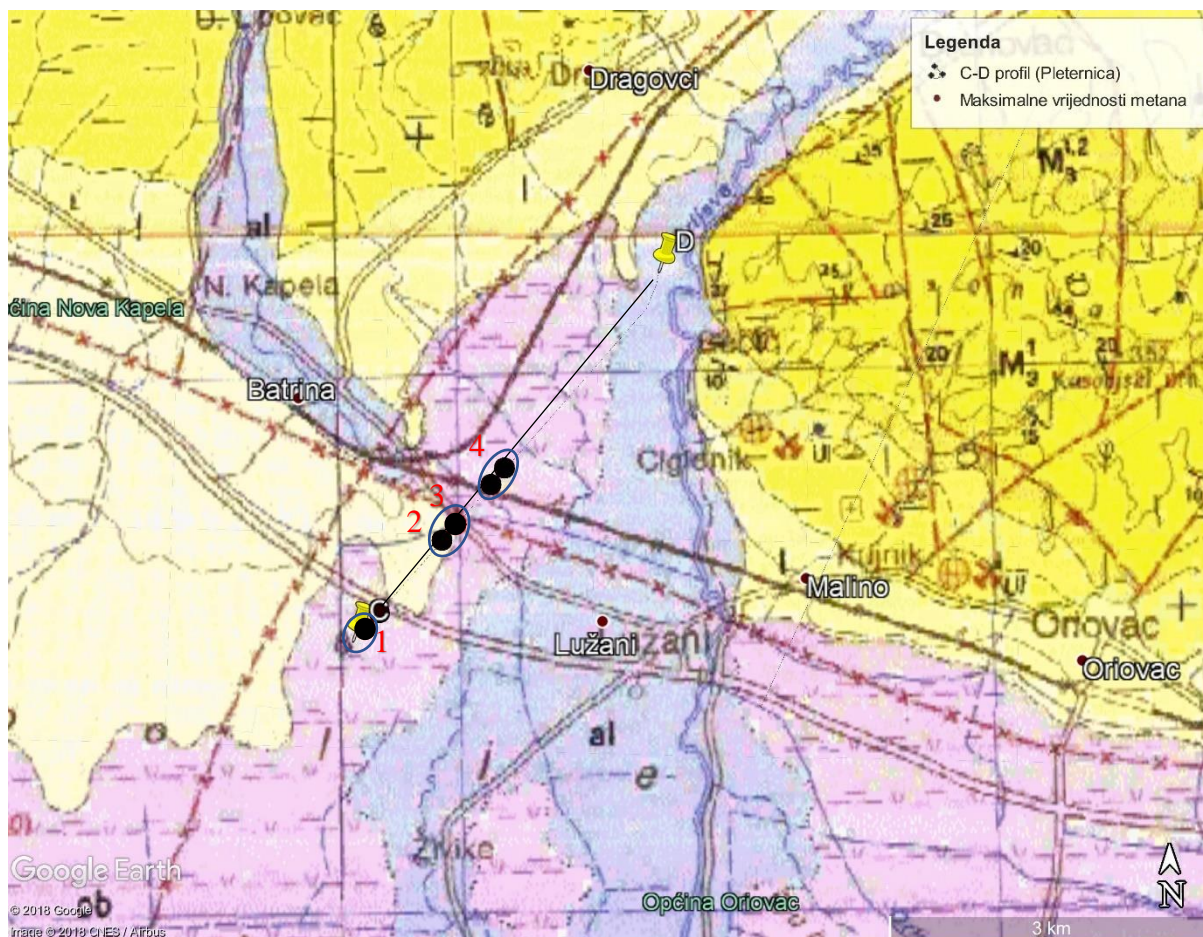
Anomalna zona 3 nalazi se tik uz anomalnu zonu 2 (*Slika 8.9d*). Za razliku od anomalne zone 1 maksimalna koncentracija metana je manja i iznosi 9939,8 ppb (*Slika 8.9b*), dok je vrijednost etana najveća upravo u anomalnoj zoni 3 i iznosi 494,3 ppb (*Slika 8c*). Duljina anomalne zone iznosi oko 200 m. Ono što karakterizira anomalnu zonu 3 jest visoka vrijednost omjera etan prema etilen (C_2/C_2^-) koja iznosi 24,96 (*Slika 8.9d*). Ovako visoka vrijednost etana prema etilenu ukazuje da se radi o mogućoj rasjednoj zoni koja omogućuje migraciju ugljikovodika (Saunders et al., 1999). Prema preuzetoj strukturnoj karti koja je izrađena po podlozi panonskih naslaga (*Slika 8.11*), nešto južnije od profila na 600 – 800 ms se nalazi normalni rasjed (Rukavina, 2015). Ne treba isključiti mogućnost da upravo taj rasjed omogućuje migraciju laganih ugljikovodika k površini.

Anomalna zona 4 smještena je između točaka 19 i 24 (*Slika 8.9d*), ukupne duljine oko 500 m. U području anomalne zone 4 nalaze se dva pika s visokim koncentracijama metana (7983

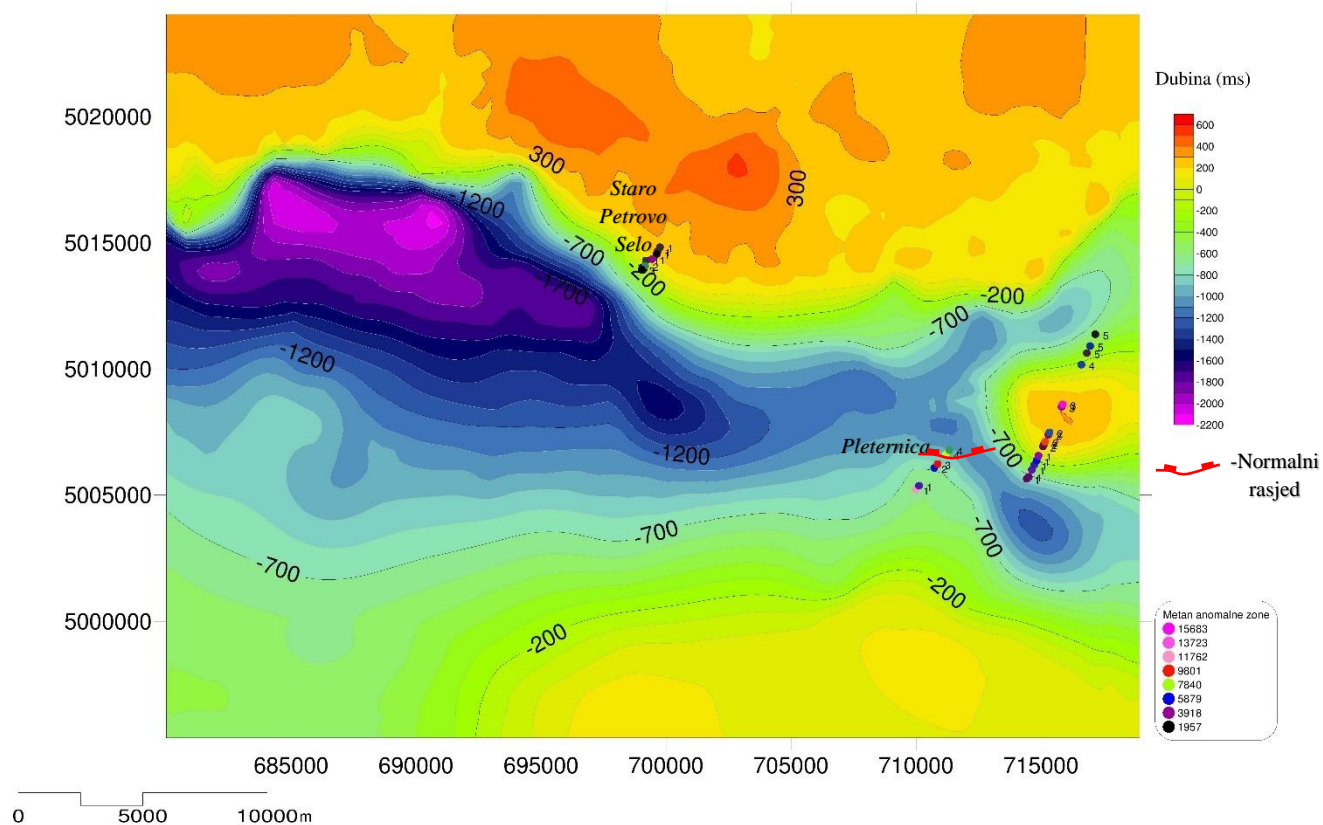
i 6608 ppb) (Slika 8.9b). Vrijednosti ostalih alkana: etana, propana i butana prate trend povišenih koncentracija u tim dvjema točkama (Slika 8.9c). Karakteristika anomalne zone 4 jesu vrlo niske vrijednosti omjera etan prema etilen (C_2/C_2^-) (Slika 8.9d). Vrijednost omjera etan prema etilen (C_2/C_2^-) je dosta niska što ukazuje da se vrlo vjerojatno radi o pozadinskim vrijednostima.



Slika 8.9: Dijagrami za profil Pleternica: a) Nadmorska visina prikupljenih uzoraka (Morelos i Csizmeg, 2017), b) Koncentracija metana (ppb), c) Koncentracija etana, propana i butana (ppb), d) Crveno-omjer etan prema etilen, plavo-omjer etan prema propan;



Slika 8.10: Prikaz točkasto maksimalnih vrijednosti metana za profil Pleternica u pojedinim anomalnim zonama (crvenim brojkama označeno) na Osnovnoj geološkoj karti (OGK) 1:100.000 list Nova Kapela (Šparica et al, 1972)



Slika 8.11: Modificirana strukturna karta po podlozi panonskih naslaga s prikazom maksimalnih vrijednosti metana na profilima (modificirano iz Rukavina, 2015)

8.3. Dilj gora

Na profilu koji se nalazi na Dilj gori prikupljeno je 85 uzoraka plina. Razlog zbog kojeg je načinjena geokemijska prospekcija na ovom dijelu terena je poklapanje s prethodno izvedenim geofizičkim istraživanjima pa je tako geokemijski profil postavljen preko seizmičkog profila. Cilj ovog postupka je pokušaj korelacije rezultata dobivenih geokemijskom prospekcijom s interpretacijom seizmičkih profila, odnosno i povezivanje ugljikovodika s potencijalnim zamkama u podzemlju. S obzirom na privatnost podataka tvrtke Vermilion Zagreb Exploration d.o.o., seizmički podaci u ovom radu neće biti prikazani, već će se isključivo koristiti strukturne karte izrađene za potrebu diplomskog rada „*Strukturna analiza i interpretacija tektonske evolucije istočnog dijela Savske depresije*“ (Rukavina, 2015).

U *tablici 1* prikazani su izračunati statistički parametri na temelju rezultata uzorkovanja. Iz priloženog se vidi da od svih plinova najveće vrijednosti ima metan. Pa se tako u točki 46 nalazi maksimalna vrijednost metana od 15684 ppb (Tablica 3). Velika razlika između srednje vrijednosti i medijana, u ovom setu podataka posljedica je postojanja anomalnih vrijednosti metana (Tablica 3). Vrijednosti etana u odnosu na metan su mnogo manje. Maksimalna vrijednost etana iznosi 2314 ppb, također u točki 46. Prisutnost etana bilježi se u svim uzorcima (Tablica 3).

Tablica 3: Glavni statistički parametri Dilj gore za koncentracije alkana i alkena u 85 uzoraka plina

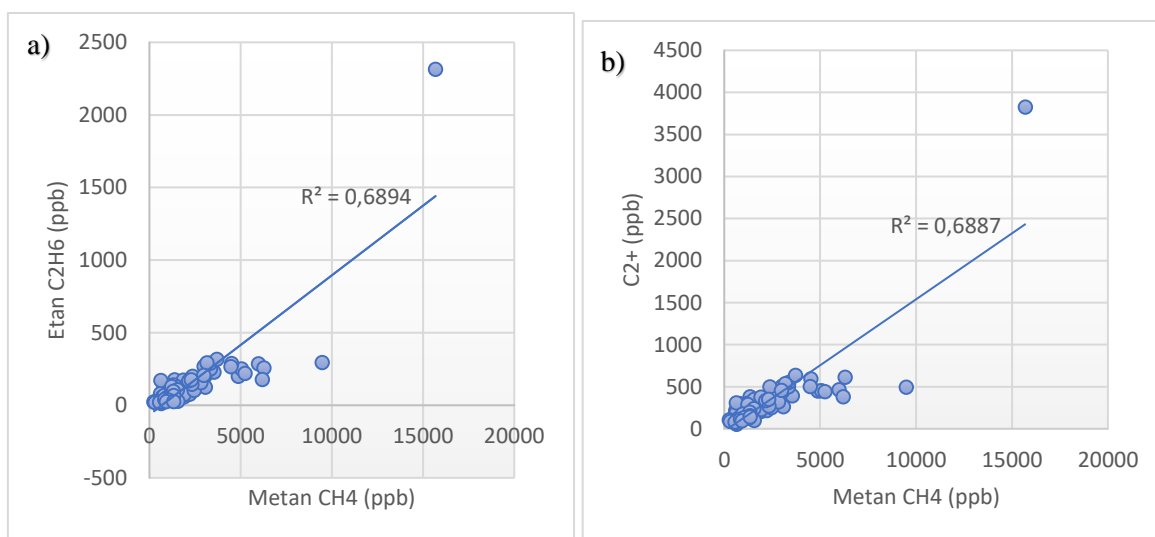
Statistički parametri		Alkani i alkeni							Ukupno C2-C4 alkana
		CH4	C2H6	C2H4	C3H8	C3H6	i-C4H10	n-C4H10	
Minimum	(ppb)	248	13	0	18	8	6	8	44
Maksimum	(ppb)	15684	2313,5	358	1073,2	161	165	273	3660
Srednja vrijednost	(ppb)	2190	147,68	91	102	66	28	40	289
Medijan	(ppb)	1457	106,2	67	84	62	24	33	243
Standardna devijacija	(ppb)	2178,71	251,44	68,11	116,2	37,49	20,75	33,44	395,3
Asimetrija		3,59	7,78	1,53	7,12	0,77	3,71	4,32	7,54
Suma	(ppb)	186119	12553	7767	8636	5568	2398	3416	24606
Broj pozitivnih uzoraka		85	85	85	85	85	85	85	85

Od ostalih alkana pojavljuju se propan, i-butan i n-butan. U *tablici 3* vidljivo je da su vrijednosti ovih alkana u odnosu na metan i etan mnogo manje. Sudeći prema dobivenim rezultatima može se zaključiti da se i-butan i n-butan pojavljuju u tragovima uz iznimku na pojedinim točkama na profilu gdje su vrijednosti nešto veće. Vrijednosti maksimuma,

minimuma i srednje vrijednosti od nižih alkana do viših alkana postupno opadaju. Primjetan je trend $C_1 > C_2 > C_3 > C_4$ za plinove s profila Dilj gore te se može sa sigurnošću reći da se radi o termogenim plinovima (Morelos i Csizmeg, 2017).

Od nezasićenih ugljikovodika registrirani su etilen i propilen. Zajedno se pojavljuju u svim uzorcima uz zasićene ugljikovodike. Vrijednosti etilena u odnosu na propilen su gotovo dvostruko veće. Maksimalna koncentracija etilena iznosi 358 ppb, dok za propilen iznosi 161 ppb (Tablica 3). Prisutnost malih količina alkena može biti kao rezultat biokemijskih reakcija u pripovršinskom dijelu (Ullom, 1988).

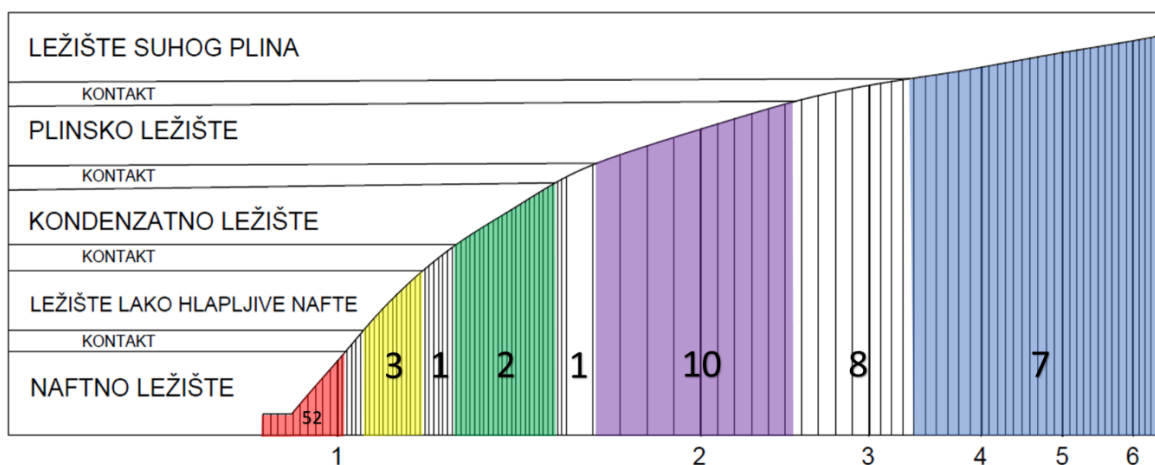
Na točkastim dijagramima (*Slika 8.12a, 8.12b*) prikazani su odnosi metana prema etanu te metan prema višim homolozima (C_2^+). Na dijagramu omjera metana prema etanu (*Slika 8.12a*) vrijednost koeficijenta determinacije iznosi $R^2=0,6894$. Dobivena vrijednost ukazuje na mogućnost da su utvrđeni alkani migrirali iz više izvora koji su pak po sastavu bili različiti i da su ugljikovodici pritom pretrpjeli određeni stupanj biodegradacije (Zhang et al., 2014).



Slika 8.12. Prikaz odnosa na točkastom dijagramu: a) metan prema etan, b) etan prema C_2^+

Koeficijent determinacije za odnos etana prema propanu C_2^+ iznosi $R^2=0,6887$ (*Slika 8.12b*). Vrijednost korelacije gotovo ista vrijednosti omjera etana prema propanu. Ne tako umjerena vrijednost korelacije ukazuje da se radi o termičkom porijeklu (Zhang et al., 2014).

Uočava se da na nomografu (Slika 8.13) 52 vrijednosti padaju u područje naftnog ležišta, dok su vrijednosti za plinsko ležište i ležište suhog plina dosta manje, ali nisu zanemarive. Na grafu omjera metana prema etanu (Slika 8.12) dobivena vrijednost koeficijenta determinacije iznosi $R^2=0,6894$ pa kada se vrijednost R^2 usporedi s nomografom vidljivo je da postoji mogućnost i nekih drugih izvora plinova osim jednog jedinstvenog ležišta.



Slika 8.13. Prikaz nomografa potencijalnih ležišta za profil Dilj gora

8.3.1. Distribucija anomalnih zona na geokemijskom profilu Dilj gora

Statističkom obradom podataka i korelacijom tako dobivenih podataka s Osnovnom geološkom kartom (OGK) u mjerilu 1:100.000 na listu Nova Kapela (Šparica et al, 1972) i sa strukturnom kartom po podlozi plio-kvartarnih naslaga (Slika 8.16; Rukavina, 2015) izdvojene su četiri anomalne zone. Karakteristika anomalnih zona je pojava visoke koncentracije metana i viših homologa (etan, propan, butan). Omjerom zasićenih prema nezasićenim ugljikovodicima, u ovom slučaju etana prema etilenu pokušalo se odrediti potječe li anomalna zona iz ležišta koje je povezano s površinom preko rasjednog ili pukotinskog sustava.

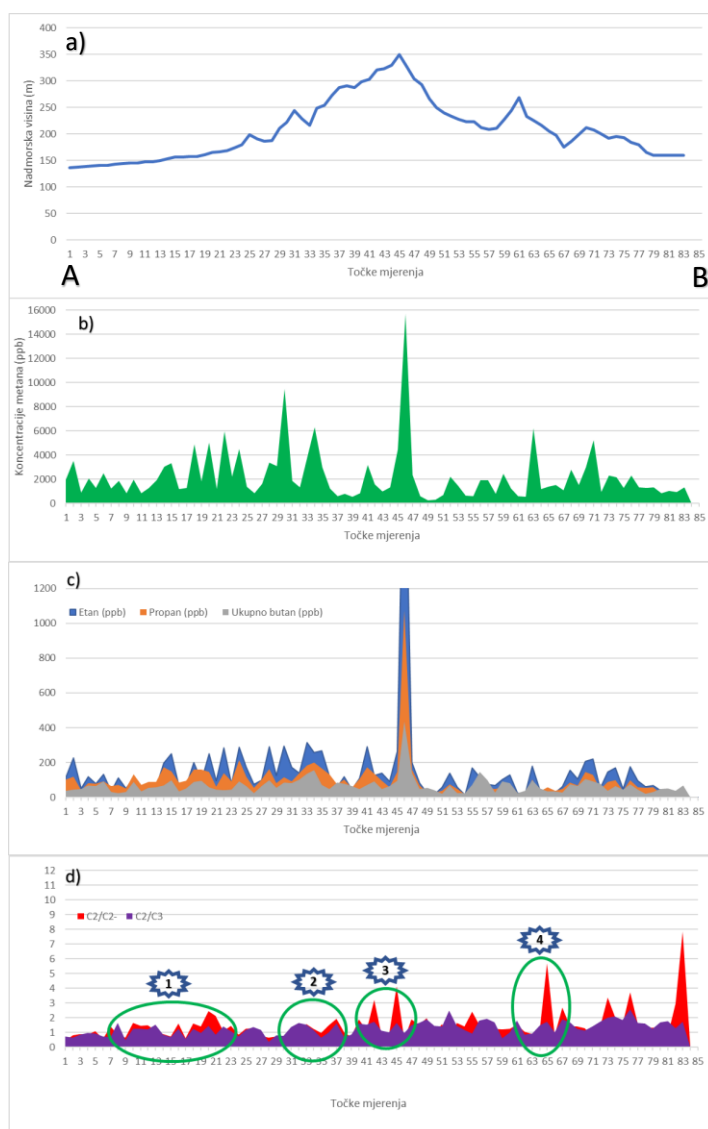
Anomalna zona 1 dužine je oko 1,7 km (Slika 8.14d). Vrijednosti metana mogu biti i do 6000 ppb (Slika 8.14b), dok koncentracija etana doseže 286 ppb (Slika 8.14c). Niske vrijednosti omjera C_2/C_3 ukazuju na mogućnost migracije ugljikovodika iz naftnog ležišta. Vrijednosti omjera C_2/C_2^- sugeriraju da se radi o mikroizdanku prema (Saunders et al., 1999), gdje kroz moguće pukotine ugljikovodici migriraju na površinu (Slika 8.14d). Ne treba isključiti ni mogućnost migracije kroz pretpostavljeni rasjed na Osnovnoj geološkoj karti 1:100.000 list Nova Kapela (Šparica et al., 1972; Slika 8.15), koji je utvrđen geofizički (Šparica et al., 1972).

Anomalna zona 2 dosta je kraća u odnosu na prethodnu, dužine je 700 m (Slika 8.14d). Utvrđena je pojava dva anomalna pika metana - vrijednost najvišeg iznosi 9477 ppb, dok za drugi iznosi 6287 ppb (Slika 8.14b). U istim točkama zapažaju se i visoke vrijednosti etana, propana i butana. Vrijednost etana iznosi 295 ppb, dok vrijednost propana iznosi 115 ppb (Slika 8.14c). Za drugi pik metana koncentracije 6287 ppb, na grafu omjera C_2/C_2^- su povećane vrijednosti, a na geološkoj karti za ovaj dio područja ucrtan je rasjed koji je nesigurno lociran (Šparica et al., 1972; Slika 8.14d).

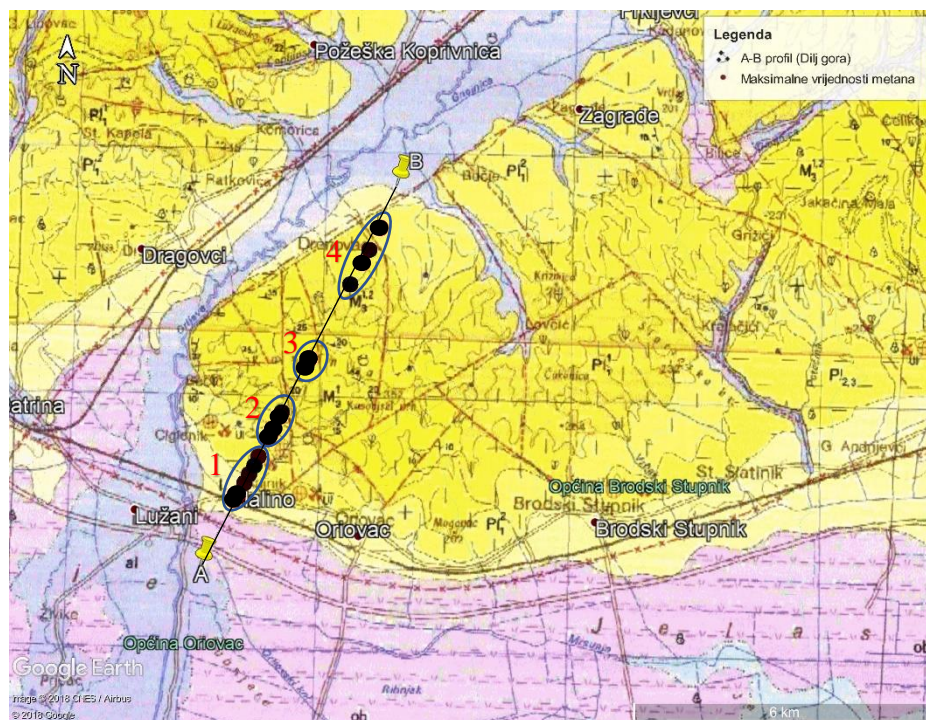
Anomalna zona 3 smještena je u središnjem dijelu antiklinale Dilj gore, čije je pružanje SI-JZ (Slika 8.16). Karakteristika ove anomalne zone je relativno visoka koncentracija metana koja iznosi 15684 ppb (Slika 8.14b). Vrijednosti ostalih alkana su povišene, maksimalna koncentracija etana iznosi 1073 ppb, a butana 437,6 ppb (Slika 8.14c). Prema dobivenom omjeru C_2/C_2^- , može se zaključiti da u području frakturirane osi antiklinale migriraju ugljikovodici mogućeg ležišta. Prema omjeru C_2/C_3 najvjerojatnije se radi o naftnom ležištu (Slika 8.14d). Zasad je ovo samo pretpostavka na osnovu dobivenih rezultata, a da bi se

dobile informacije koje bi s većom sigurnošću indicirale postojanje mogućeg ležišta, potrebno je izvršiti dodatna istraživanja, prvenstveno istražna bušenja.

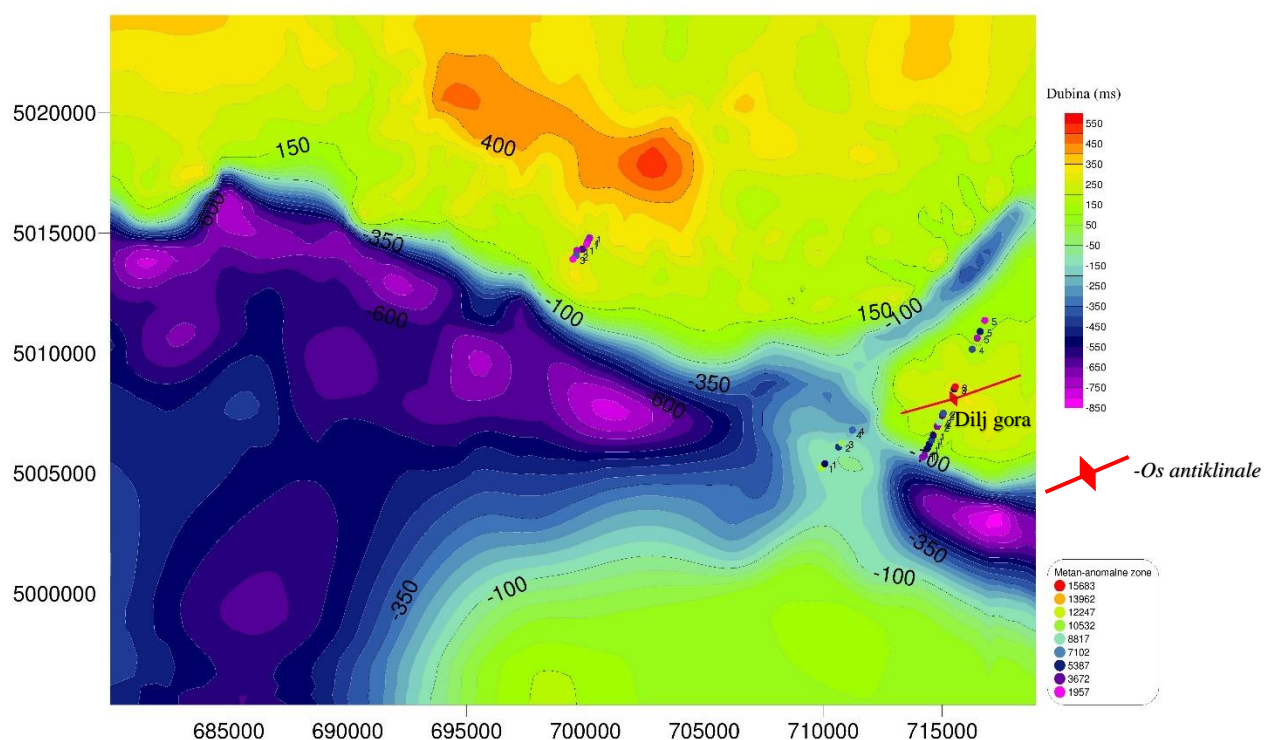
Anomalna zona 4 nalazi se na sjevernoj padini Dilj gore. Dužina zone iznosi oko 600 m (Slika 8.14d). Vrijednost metana iznosi 6197 ppb (Slika 8.14b). U usporedbi s metanom, vrijednosti ostalih alkana su dosta manje, u prosjeku iznose oko 120 ppb (Slika 8.14c). Visoke vrijednosti omjera C_2/C_2^- u kombinaciji s visokom koncentracijom metana ukazuju na mogućnost migracije ugljikovodika kroz rasjed (Slika 8.14d).



Slika 8.14: Dijagrami za Dilj goru: a) Nadmorska visina prikupljenih uzoraka (Morelos i Csizmeg, 2017), b) Koncentracija metana (ppb), c) Koncentracija etana, propana i butana (ppb), d) Crveno-omjer etan prema etilen, plavo-omjer etan prema propan;



Slika 8.15: Prikaz točkasto maksimalnih vrijednosti metana za profil Dilj gora u pojedinim anomalnim zonama (crvenim brojkama označeno) na Osnovnoj geološkoj karti (OGK) 1:100.000 list Nova Kapela (Šparica et al, 1972)



Slika 8.16: Modificirana strukturna karta po podlozi plio-kvartarnih naslaga s prikazom maksimalnih vrijednosti metana na profilima (modificirano iz Rukavina, 2015)

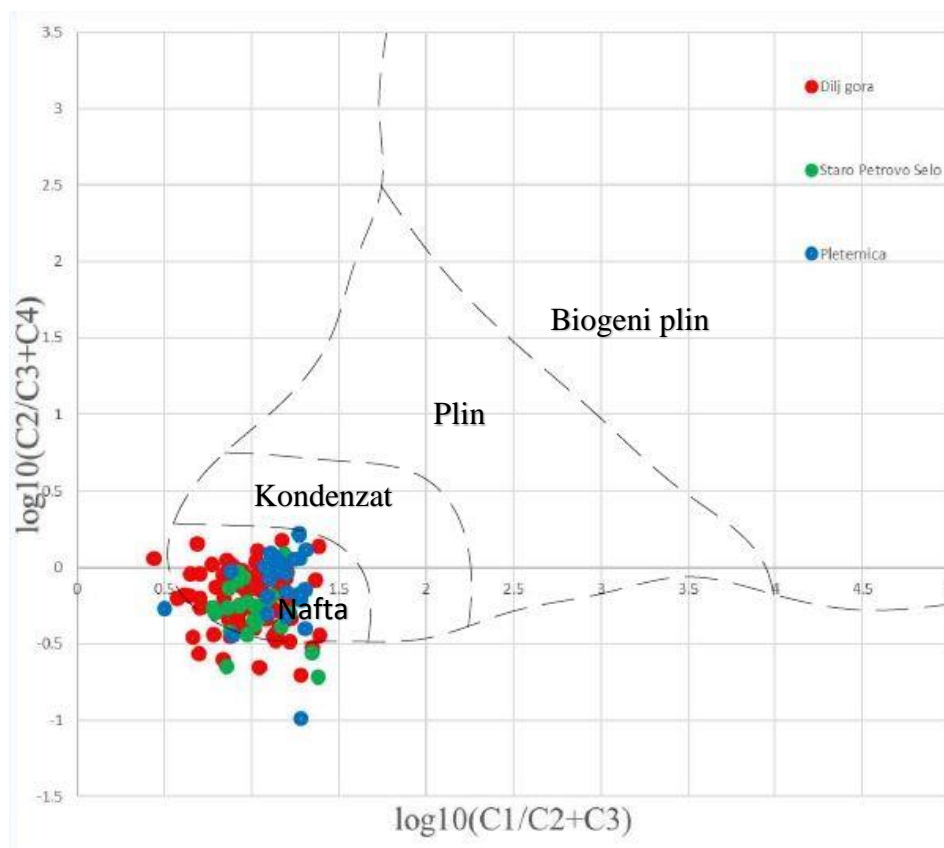
8.4. Potencijalni izvor laganih ugljikovodika na istraživanom području

Nakon statističke obrade i interpretacije podataka, tj, pretpostavljanja anomalnih zona i njihove moguće povezanosti s rasjednim zonama, posljednji zadatak rada bio je približno odrediti izvor laganih ugljikovodika u pri površinskoj zoni.

Na profilu Dilj gora podaci prikazani na nomografu ležišta (*Slika 8.13*) prikazuju različiti spektar ležišta iz kojih su mogli poteći lagani ugljikovodici. Za ostala dva profila Pleternica i Staro Petrovo Selo na nomografima ležišta vrijednosti se većinom nalaze u području naftnog ležišta, uz iznimku kod Pleternice gdje postoje indicacije i na plinsko ležište (*Slika 8.3* i *Slika 8.7*).

S obzirom da nisu napravljene analize za više homologe, postojala je mogućnost da se neće moći utvrditi koji je tip ležišta ili više njih zastupljen na području istraživanja. Odredba je izvršena prema faznom (*compositional*) dijagramu kojeg su načinili Jones et al. (2000) i koji zapravo omogućuje da se odredi točan tip ležišta čak i samo uz pomoć laganih ugljikovodika. Fazni dijagram zapravo predstavlja omjer: $\log(C_1/(C_2+C_3))$ prema $\log(C_2/(C_3+C_4))$. Posebnost grupiranja anomalija plina omogućuje izdvajanje različitih vrsta ležišta: anomalije ležišta nafte pojavljuju se bliže ishodištu i kako se vrijednosti pomiču prema gore u desno više ukazuju na plinovitije zasićenje u podzemlju (Jones et al., 2000).

Na faznom dijagramu su unesene vrijednosti omjera logaritma odnosa koncentracije metana naspram etanu i propanu te logaritma odnosa koncentracije etana naspram propanu i butanu za sve uzorke sa sva tri profila (*Slika 8.17*). Iz grafa omjera (*Slika 8.17*) vidljivo je da se veliki postotak uzoraka nalazi u području ležišta nafte. S obzirom na čvrste dokaze o postojanju nafte na području Starog Petrovog Sela i pozicije uzoraka s lokaliteta Staro Petrovo Selo na grafu (*Slika 8.17*), može se s relativnom sigurnošću reći da se radi o naftnim ležištima kao izvorima ugljikovodika u pripovršinskoj zoni.



Slika 8.17: Fazni dijagram s prikazom vrijednosti omjera plinova sa sva tri profila (granice ležišta prema Jones et al., 2000)

9. Zaključak

Na istražnom području korištena je površinska geokemijska prospekcija s ciljem detekcije i identifikacije ugljikovodika na površini. Statističkom i grafičkom obradom podataka određene su anomalne zone i njihovi mogući izvori. Uzorkovanje je izvršeno na ukupno tri profila, od kojih dva upućuju na postojanje biodegradiranih nafti (Dilj gora i Staro Petrovo Selo) (*Slika 8.12; Slika 8.3*), dok su rezultati analiza uzoraka s profila Pleternica pokazali jako mali postotak biodegradacije (*Slika 8.7*). Iz tablica (*Tablica 1, Tablica 2, Tablica 3*) vidljive su velike razlike u koncentracijama metana pa tako npr. za profil Dilj gore razlika između maksimuma i minimuma iznosi 15436 ppb (*Tablica 3*). Vrijednosti prikazane na nomografu ležišta nisu se pokazale previše preciznim u određivanju tipa ležišta. Za Dilj goru dobiven je širok spektar mogućih tipova ležišta. Preko 40% uzoraka ukazuje na mogućnost postojanja plinskog ležišta, činjenica je da na ovom dijelu istražnog područja nisu pronađena plinska ležišta, kao ni nikakva druga. Omjerom etana prema etilenu (C_2/C_2^-), omogućena je karakterizacija anomalnih zona na površini, pa tako anomalne zone s povećanim vrijednostima omjera C_2/C_2^- ukazuju na mogući rasjed koji omogućuje migraciju laganih ugljikovodika k površini, dok su niže vrijednosti karakteristika mikro izdanaka. Na sva tri profila utvrđeno je 11 anomalnih zona, većinom vezanih za mikro izdanke. Kako se nomograf prilikom određivanja tipa ležišta nije pokazao baš sigurnim, korišten je fazni dijagram (*Slika 13*). Omjerom vrijednosti $\log(C_1/(C_2+C_3))$ prema $\log(C_2/(C_2+C_3))$ utvrđeno je kako uzorci prikupljeni sa sva tri profila pripadaju naftnom tipu ležišta. U prilog idu i rezultati istraživanja koja su obavili Morelos i Csizmeg (2017) gdje su pomoću omjera vlažnosti plinova dobili rezultate koji upućuju da se radi o biodegradiranoj nafti.

10. Literatura

ASADZADEH, S. & SOUZA FILHO, C.R., (2017): Spectral remote sensing for onshore seepage characterization: A critical overview. Geosciences Institute, University of Campinas-UNICAMP, Brazil

BARIĆ, G., (2006) Naftna geokemija. INA – Industrija nafte d.d. Zagreb, Zagreb 253 str.

ĆORIĆ, S., PAVELIĆ, D., ROGLJ., MANDIĆ, O., VRABAC, S., AVANIĆ, R., JERKOVIĆ, L., VRANJKOVIĆ, A., (2009): Revised Middle Miocene datum for initial marine flooding of North Croatian Basins (Pannonian Basin System, Central Paratethys)

GEOFRONTIER 2018: Soil Gas Probe, Model 204

JONES, V. T., MATTHEWS, M. D. & RICHERS, D. M., (2000). Light hydrocarbons for petroleum and gas prospecting, In: Hale, M. (ed.), *Handbook of Exploration Geochemistry* 7. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 133 – 212 str.

KOVAČIĆ, M., HORVAT M., PIKIJA M., SLOVENEK D., (2011): Composition and provenance of Neogene sedimentary rocks of Dilj gora Mt. (south Pannonian Basin, Croatia) *Geologia Croatica*, 121-132

KOVAČEVIĆ, M., (2015): Geološke, geokemijske i luminiscentne značajke površinskih pojava ugljikovodika na području hrvatskog dijela Panonskog bazena, Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb, završni rad, 39 str.

LUTTEROTI, S., (2002): Uvod u kemijsku analizu, nastavni materijali, Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Zagreb

MALVIĆ, T., VELIĆ, J., (2008): Geologija ležišta fluida – Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb, 139 str.

NAJDENOVSKI, J., (1988): Dubinski geološki odnosi i razvitak struktura u tercijarnim sedimentima Požeške kotline. Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb, disertacija, 146 str.

PAVELIĆ, D., (2001): Tectonostratigraphic model for the North Croatian and North Bosnian sector of the Miocene Pannonian Basin System, *Basin Research* 359-376

POTTER, R. W., II, P. A. Harrington, A. H. SILLIMAN, and J. H. VIELLENAVE, (1996), Significance of Geochemical Anomalies in Hydrocarbon Exploration: One company's

experience, in D. Schumacher and M. A. Abrams, eds., Hydrocarbon Migration and its Near-Surface Expression: American Association of Petroleum Geologists, Memoir 66, p. 431-439

RASHEED, M. A., RAO SRINIVASA, P. L., ANNAPURNA, B., HASAN, S.Z., (2015): Implication of Soil Gas Method for Prospecting of Hydrocarbon Microseepage. International Journal of Petroleum and Petrochemical Engineering (IJPPE) Volume 1, Issue 1, June 2015, PP 31-41

RUKAVINA D., (2015): Strukturna analiza i interpretacija tektonske evolucije istočnog dijela Savske depresije, Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb, diplomski rad, 61 str.

SAUNDERS, D. F., BURSON, K. R., and THOMPSON, C. K., (1999): Model for Hydrocarbon Microseepage and Related Near-Surface Alterations. American Association of Petroleum Geologists Bulletin, Volume 83, No.1, p. 170-185

SCHUMACHER, D., ABRAMS, M.A., 1996. Hydrocarbon Migration and Its Near-Surface Expression: vol. 66: AAPG Memoir, pp. 1–445.

SCHUMACHER, D., 1996. Hydrocarbon-induced alteration of soils and sediments. In: D. SCHUMACHER and M.A. ABRAMS (Editors), Hydrocarbon migration and its near-surface expression. AAPG Memoir 66, Tulsa, OK, U.S.A., pp. 71-89.

SCHUMACHER, D., (2010): Integrating Hydrocarbon Microseepage Data with Seismic Data Doubles Exploration Success. Thirty-Fourth Annual Conference and Exhibition, Indonesian Petroleum Association

SCHUMACHER, D., (2017): Surface Geochemical Exploration After 100 Years: Lessons Learned and What More Must Be Done. Annual Convention and Exhibition, Houston, Texas, United States, April 2-5, 2017

SOLOMONS, G., FRYHLE C., (2011): Organic geochemistry, Courier Kendallville, Sjedinjene Američke Države, 1163 str.

ŠPARICA, M., JURIŠA, M., CRNKO, J., ŠIMUNIĆ, A., JOVANOVIĆ, Č., ŽIVANOVIĆ, D., (1972): Osnovna geološka karta i Tumač za list Nova Kapela 1:100.000. Savezni geološki zavod, Beograd

ŠPARICA, M., BUZALJKO, R., JOVANOVIĆ, C., (1983): Osnovna geološka karta SFRJ, 1:100 000, list Nova Gradiška, Redakcija i izdanje Saveznog geološkog zavoda, Beograd.

ŠPARICA, M., (1986): Osnovna geološka karta SFRJ, 1:100 000, list Slavonski brod. Redakcija i izdanje Saveznog geološkog zavoda. Beograd.

TEDESCO, S.A., (1995): Surface Geochemistry in Hydrocarbon Exploration. Chapman & Hall, New York, pp. 1–125.

ULLOM, W. L., (1988). Ethylene and propylene in soil gas: Occurrence, sources and impact on interpretation of exploration geochemical data. *Association of Petroleum Geochemical Explorationists Bulletin*, 4: 62–81

ZHANG, L., BAI, G., ZHAO, K., (2014). Data-processing and recognition of seepage and microseepage anomalies of acid-extractable hydrocarbons in the south slope of the Dongying depression, eastern China. *Marine and Petroleum Geology*, 57: 385 - 402

ZENG, H., ZOU, F., LEHNE, E., ZUO, J., Y., and ZHANG, D., (2012). Gas Chromatograph Applications in Petroleum Hydrocarbon Fluids, Schlumberger DBR Technology Center, Edmonton, AB, CANADA

Internet izvori:

ARCgis.com Map Service – Terrain with Labels

<http://www.arcgis.com/home/webmap/viewer.html?useExisting=1> (29.travanj 2018)

Google Earth Pro V 7.3.1.4507. (6. veljače 2018.). Požeška gora i Dilj gora, Republika Hrvatska.

17°40'14.22" I, 45°11'48.81"S, Visina pogleda 21.28 km.

DigitalGlobe 2018. <http://www.earth.google.com> [29.travanj 2018].

Nepublicirani izvori:

MORELOS, J., A., and CSIZMEG, J., (2017): Vermilion surface geochemistry survey_results 12. September 2017

Završno plinsko-karotažni izvještaj za duboku istražnu bušotinu Kotoriba-3 (Kot-3). INA – Naftaplin Zagreb (1980)